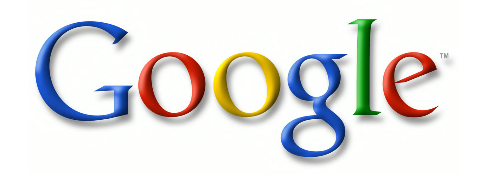
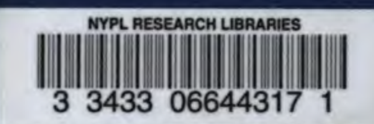

Google



PDN

ANKÜNDIGUNG.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, verschiedene chemische Gleichgewichtsprobleme mit Hilfe des thermodynamischen Potentials auf exakter thermodynamischer Grundlage streng, doch einfach und ohne umständliche mathematische Entwickelungen zu behandeln.

Nachdem in einem einleitenden Vortrage auf das Unzulängliche der gewöhnlichen Theorie der „verdünnten" Lösungen hingewiesen ist, wobei auch die allgemein verbreitete unrichtige Auffassung des osmotischen Druckes bestritten wird, war es die Aufgabe des zweiten Vortrages, diesen letzten Gegenstand besonders zu beleuchten.

Der osmotische Druck wird als das Druckäquivalent eines gewöhnlichen Diffusionsvorganges betrachtet, und die Nicht-Existenz dieses Druckes in isolierten Lösungen erörtert. Auch die sogenannte Analogie mit den Gasgesetzen wird einer scharfen Kritik unterzogen, und gezeigt, daß diese Analogie nur eine scheinbare sei. Gegenüber dem sekundären Begriffe des osmotischen Druckes wird der primäre des thermodynamischen Potentials hervorgehoben.

In einer Reihe von sechs Vorträgen zeigt der Verfasser sodann, daß die Einführung des thermodynamischen Potentials zu keinerlei verwickelten Berechnungen Anlaß gebe, wie man das oft noch meint, sondern im Gegenteil imstande sei, die verwickeltesten Probleme einfach und exakt zu lösen.

Besonders macht es sich in den ersten drei Vorträgen bemerkbar, daß verschiedene wichtige qualitative Beziehungen auf dem Gebiete der Phasenlehre, ohne Mühe sogleich aufgeschrieben werden können.

In den letzten drei Vorträgen werden sodann in ganz einfacher Weise vielerlei quantitative Beziehungen über Gasdissoziation, Schmelz- und Löslichkeitskurven, Dampfdruckkurven usw. hergeleitet.

Es ergibt sich ferner, daß die verschiedensten elektromotorischen Gleichgewichte einer nämlichen einheitlichen thermodynamischen Behandlung fähig sind.

Wenngleich es verschiedene ausgezeichnete Werke über Thermodynamik gibt, die die genannten Gegenstände mehr oder weniger ausführlich behandeln, so schien es dem Verfasser doch wünschenswert, in einer Reihe von leicht verständlichen Vorträgen das Wichtigste im Lichte der allgemeinen Theorie jedem Studierenden auf diesem Gebiete — Anfänger oder schon Gebildeter — so zugänglich zu machen, daß er selbständig in der angedeuteten Richtung weiter arbeiten kann, was der Entwickelung der theoretischen Chemie sicherlich zugute kommen wird.

Braunschweig, im Juli 1906.

Friedrich Vieweg und Sohn.

6



SECHS VORTRÄGE

ÜBER DAS

THERMODYNAMISCHE POTENTIAL

UND SEINE

ANWENDUNGEN AUF CHEMISCHE

UND

PHYSIKALISCHE GLEICHGEWICHTSPROBLEME

SECHS VORTRÄGE

ÜBER DAS

THERMODYNAMISCHE POTENTIAL

UND SEINE

ANWENDUNGEN AUF CHEMISCHE

UND

PHYSIKALISCHE GLEICHGEWICHTSPROBLEME

EINGELEITET

DURCH ZWEI VORTRÄGE

ÜBER

NICHTVERDÜNNTE LÖSUNGEN

UND ÜBER DEN

OSMOTISCHEN DRUCK

VON

J. J. VAN LAAR

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1906

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

VORWORT.

Der erste Vortrag über nichtverdünnte Lösungen ist ein Auszug aus einer Vorlesung, die am 15. Oktober 1904 in der allgemeinen Versammlung der „Bataafschen Genootschap" in Rotterdam gehalten wurde.

Der zweite Vortrag über den osmotischen Druck wurde am 25. Januar 1906 für die naturphilosophische Fakultät in Amsterdam und am 20. März für die nämliche Fakultät in Utrecht gehalten.

Die sechs Vorträge über das thermodynamische Potential entstanden sodann größtenteils aus dem Bedürfnis, die Theorie dieses Potentials, welches mehr und mehr an die Stelle des osmotischen Druckes treten wird, in leicht verständlicher Weise vorzutragen.

Durch die verschiedenartigsten Anwendungen der Theorie auf vielerlei Probleme der physikalischen Chemie und der Elektrochemie werden überall die großen Vorteile und die leichte Handhabung des thermodynamischen Potentials zur Lösung, sowohl von einfachen als von mehr verwickelten Fragen auf dem genannten Gebiete, deutlich hervorgehoben.

Mögen die acht Vorträge dazu beitragen, den Gesichtskreis der theoretischen Chemie zu erweitern und zu einem häufigeren Gebrauch der thermodynamischen Theorie des Potentials anregen.

Hilversum (Holland), im Juli 1906.

Der Verfasser.

Gefährliche Dimensionen nimmt die soeben angedeutete Gefahr an, wenn man meint, daß sogar die konzentriertesten Lösungen den „Gasgesetzen" noch folgen. Die starken Abweichungen von diesen Gesetzen werden dann der Bildung von Hydraten zugeschrieben! So berechneten z. B. Jones und Getman[1]) aus den Abweichungen von den Gasgesetzen die Anzahl Moleküle Hydratwasser, welche am gelösten Salz gebunden sind, um alsdann am Schluß ihres Aufsatzes auszurufen: Wie man sieht, sogar in den am höchsten konzentrierten Lösungen bleiben die Gasgesetze gültig!! (l. c., S. 453).

In dieser Weise kann man natürlich alles beweisen. So würde man u. a. zeigen können, daß die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz bei nichtidealen Gasen und bei Flüssigkeiten, ja sogar bei festen Körpern, eigentlich nicht existieren. Man hat nämlich nur anzunehmen, daß die Gasmoleküle sich in großer Anzahl zu zusammengesetzten Molekülen zusammenhäufen — gerade soviel Moleküle als erforderlich sind, um die Abweichungen zu eliminieren — um wiederum Übereinstimmung mit den Grenzgesetzen zu erhalten. In dieser Weise wäre das Boylesche Gesetz sogar noch bei festen Körpern gültig!

Es ist denn auch gar nicht befremdend, daß die von Jones und Getman gefundene Anzahl Hydratmoleküle nicht gering ist. Bei $LiBr$ wurden 18 bis 8 gefunden, bei $CaCl_2$ 36 bis 13, bei $MgBr_2$ 60 bis 18, bei $Cd(NO_3)_2$ 100 bis 21. Und so fort und so fort.

Und was bleibt von ihren Folgerungen übrig, falls die Konzentration derart genommen wird, daß das Lösungsmittel völlig verschwindet und alles Salz geworden ist? Sind alsdann für dieses Salz, in sich selber gelöst, noch die Gesetze der verdünnten Lösungen gültig? Das würde doch die Folgerichtigkeit notwendig erfordern!

Die Tatsache, daß die Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen einen nichtkorrespondierenden Verlauf zeigen (l. c., S. 452), speziell was die Stelle eines gewissen Minimums

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49** (1904).

Über nichtverdünnte Lösungen.

I.

Es wird Ihnen allen bekannt sein, daß um das denkwürdige Jahr 1885 eine bedeutende Umwälzung auf dem Gebiete der theoretischen Chemie stattfand, und zwar durch die Untersuchungen von van 't Hoff.

In jenem Jahre nämlich stellte dieser eine Theorie der verdünnten Lösungen auf, welche sich stützt auf den Begriff des sogenannten osmotischen Druckes. Zwar war diese Theorie vorbereitet durch die Untersuchungen des amerikanischen Gelehrten Gibbs und durch die des holländischen Gelehrten van der Waals, aber es war doch van 't Hoff, welcher der Theorie ein so einfaches Gewand erteilte, und ihr einen so anschaulichen Begriff wie den des osmotischen Druckes zugrunde legte.

Was dieser osmotische Druck bedeutet — Sie wissen es alle. Wird nämlich z. B. eine Zuckerlösung in eine Zelle mit poröser Wand, und diese Zelle in ein größeres Gefäß gebracht, worin nur reines Wasser sich befindet, so wird, wenn die poröse Wand wohl für Wasser, aber nicht für die Zuckermoleküle durchlässig ist, das umgebende Wasser von dem äußeren Gefäß in das Innere der Zelle dringen, um das gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen. Es ist selbstverständlich, daß Wasser ohne Zucker und Wasser mit Zucker sich nicht nebeneinander im Gleichgewicht befinden können, und daß ohne diese spezielle Art poröser Wand die beiden Flüssigkeiten sich durch Diffusion gegenseitig vermischen würden; das Wasser würde alsdann zu der Zuckerlösung gehen, die Zuckermoleküle zum Wasser. Eine derartige poröse Wand, welche das

diffundierende Wasser durchgehen läßt, aber nicht die Zuckermoleküle (im allgemeinen die Moleküle der gelösten Substanz), nennt man eine halbdurchlässige (semipermeabele) Membran. Gewisse Membranen tierischen oder pflanzenartigen Ursprunges sind u. a. gute Beispiele solcher Wände. Man kann dieselben auch künstlich herstellen, aber darüber wollen wir jetzt nicht reden.

Denken wir uns jetzt, daß man dieses eindringende Wasser zurückhalten will, so kann das offenbar stattfinden durch einen Druck auf die Zuckerlösung, welcher größer ist als der auf das reine Wasser. Diesen Überdruck nun nennt van 't Hoff osmotischen Druck, und er zeigte, daß dieser Druck bei **verdünnten** Lösungen in einem einfachen Verhältnis zu der Konzentration der gelösten Substanz steht. Ist nämlich der osmotische Druck p, das Volum der Lösung in Liter v, die Konzentration der gelösten Substanz in Grammmolekülen c, so hat man:

$$pv = RTc,$$

wo R die bekannte Gaskonstante ist.

Man erhält also, wie Sie sehen, die bekannten Gesetze der verdünnten Gase, das Boylesche Gesetz und das Gay-Lussacsche Gesetz. Je mehr Moleküle man in einem gegebenen Volum Wasser auflöst, desto größer ist der osmotische Druck; je höher die Temperatur, desto größer wiederum dieser nämliche Druck. (Bei Salzen, Säuren und Basen, wo sogenannte elektrolytische Dissoziation stattfindet [Arrhenius 1887], muß die Größe c durch ic ersetzt werden, d. h. durch die Anzahl gelöster Teilchen, welche zufolge dieser Dissoziation in Wirklichkeit gegenwärtig sind).

Aber nun hat man sich zu hüten, daraus unrichtige Folgérungen zu ziehen. Daß es notwendig ist, dieses noch einmal mit Nachdruck zu sagen, wird deutlich, wenn man die über diesen Gegenstand herrschenden Meinungen hört. So erschien in der Revue de Paris vom 1. Mai 1904 ein Artikel von der Hand des bekannten wissenschaftlichen Mitwirkers Houllevigue: „La matière et les atomes“. Darin kam u. a. vor, daß man sich zu

denken habe, die Zuckermoleküle im Wasser könnten sich ebenso frei und ungestört bewegen wie die Moleküle eines Gases, und eine solche verdünnte Lösung sei in dieser Hinsicht eigentlich gar nicht von einem Gase verschieden. Die Zuckermoleküle übten auf die Wand einen Druck aus von der gleichen Größe als ob sie in korrespondierendem Gaszustande verkehrten.

Nichts ist weniger richtig. Van 't Hoff hat sich die Sache gewiß niemals so gedacht, aber es ist mir bekannt, daß sehr viele eine derartige Ansicht besitzen. Es muß diesen jedoch jene Illusion genommen werden. Eine Zuckerlösung ist eine Flüssigkeit wie jede andere, und verhält sich folglich in allem wie eine Flüssigkeit, und nicht wie ein Gas. Könnte man nur einen Augenblick innerhalb einer solchen Zuckerlösung stehen und, ausgerüstet mit der esoterischen Fähigkeit des Molekülsehens, diese Moleküle sich durch die Lösung bewegen sehen, so würde man wohl etwas anderes erblicken. Unregelmäßige, krummlinige Bewegungen über- und nebeneinander, aber keine geradlinige Bewegungen mit großen Zwischenräumen zwischen den Stößen, wie bei verdünnten Gasen; überdies die Moleküle in höchstem Grade zusammengedrungen: fast keine Zwischenräume. Nicht nur die Wassermoleküle, sondern auch die Zuckermoleküle würde man in ganz ähnlicher Weise sich zwischen den anderen Molekülen hindurchbewegen sehen. Und was den Druck auf die Wand betrifft, so würde man auch von diesem nichts bemerken. Von diesem ganzen osmotischen Druck von nicht weniger als 24 Atmosphären für jedes Grammmolekül, welches in 1 Liter gelöst ist, wird man nicht im mindesten etwas gewahr — vorausgesetzt, daß man diesen Druck in der einen oder anderen Weise beobachten konnte.

Und was wird von dieser Vorstellung bei einer sogenannten festen Lösung, wo van 't Hoff ja ebenfalls den Begriff „osmotischer Druck“ einführt, und auf welche die nämlichen Gasgesetze anwendbar sind? Fliegen auch dort die gelösten Teilchen wie freie Gasmoleküle herum, und bemerkt man auch dort etwas von jenem osmotischen Druck auf irgend eine Wand?

Meine Zuhörer, es liegt hier ein Mißverständnis
isolierten Lösung bestehen keine Gas

osmotischer Druck. Die Sache ist einfach die: Wenn eine Lösung von einer anderen Lösung mit geringerer Konzentration (oder von reinem Wasser) getrennt ist durch eine semipermeabele Membran, dann wird das Wasser von der zweiten Lösung (oder vom reinen Wasser) in die erstgenannte Lösung einzudringen versuchen mit einer Treibkraft, welche bei verdünnten Lösungen der des obengenannten osmotischen Gegendruckes gleich ist. Und dieser Druck wird dabei zu der Temperatur und der Konzentration der ersten Lösung (oder zu der Differenz der Konzentrationen der beiden Lösungen, wenn die zweite Flüssigkeit kein reines Wasser ist) in einem Verhältnis stehen, als ob für die Zuckermoleküle die Gasgesetze gültig wären. Die Zuckermoleküle folgen jedoch diesen Gasgesetzen nicht; bei der Bestimmung des osmotischen Druckes scheinen sie nur diesen Gesetzen zu gehorchen, und Sie ersehen jetzt wohl, daß, um den osmotischen Druck darzustellen, man immer eine zweite Flüssigkeit und eine semipermeabele Membran braucht, und daß es unsinnig ist, von einer Lösung zu reden mit einem osmotischen Druck von dieser oder jener Größe.

Woher es nun eigentlich kommt, daß bei verdünnten Lösungen der „osmotische Druck" (nur bei Gegenwart einer zweiten Lösung oder von reinem Wasser) den Gasgesetzen zu folgen scheint, ist eine thermodynamische Frage, welche nicht so leicht zu beantworten ist. Nur will ich erwähnen, daß das sogenannte Gibbssche Paradox hier eine Rolle spielt, und daß dabei ein Glied $-RT\log(1-c)$ auftritt, welches nur bei äußerst verdünnten Lösungen in RTc übergeht.

Bei nichtverdünnten Lösungen arbeitet man denn auch vorzugsweise nicht mit dem osmotischen Druck, sondern mit thermodynamischen Funktionen, welche in jedem speziellen Fall das Gleichgewicht sofort bestimmen. Ich meine die Entropie, die freie Energie und (am besten von allen) das thermodynamische Potential.

Die Übertragung des bei zwei Lösungen eine Rolle spielenden osmotischen Druckes auf eine isolierte Lösung ist nichts anderes als was man eine mathematische Fiktion nennt. Bei einer

derartigen Lösung ist der sogenannte osmotische „Druck“ ganz fiktiv. Aber man kann damit arbeiten, mit diesem fiktiven osmotischen Druck, abstrahiert an einem konkreten Fall (dem von zwei Lösungen nebeneinander), ebenso wie man arbeiten kann mit anderen energetischen Funktionen, wie elektrischen und thermodynamischen Potentialen.

Die Tatsache nun, daß man bei verdünnten Lösungen mit dem osmotischen Druck zu so wichtigen Beziehungen gelangt ist in bezug auf die Gefrierpunktserniedrigung, die Siedepunktserhöhung, usw. usw. — von van 't Hoff in so genialer Weise mittels ganz einfacher Carnotscher Kreisprozesse hergeleitet, daß jeder Chemiker ihm leicht folgen konnte — beruht darauf, daß jener osmotische Druck, bei Vernachlässigung der Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit, in einem sehr einfachen Verhältnis steht zu dem thermodynamischen Potential, welches das Gleichgewicht vollkommen strenge bestimmt.

Aber bei nichtverdünnten Lösungen kann man keineswegs für den „osmotischen Druck“ einen so einfachen Ausdruck herleiten wie bei verdünnten Lösungen. Derselbe muß jetzt aus dem thermodynamischen Potential berechnet werden, und es ist doch wohl einleuchtend, daß man es darum in diesem letzteren Falle bevorzugt, ganz und gar nicht mit der sekundären Größe, dem osmotischen Druck, zu arbeiten, sondern direkt mit der primären Größe, dem thermodynamischen Potential. Und dieses tut heute denn auch jeder, welcher wissenschaftlich arbeitet, und richtige Resultate erreichen will.

Der große Vorteil beim Arbeiten mit dem osmotischen Druck hat immer darin bestanden, daß diese Größe so besonders „anschaulich“ gemacht werden kann (nämlich durch den Überdruck auf die eine von zwei sich berührenden Lösungen, welche erforderlich ist, um das Hineindringen des Wassers durch die halbdurchlässige Membran zu verhindern). Und die Bedeutung dieser Größe hat van 't Hoff mit seltsam durchdringendem Blick sogleich erkannt. Obgleich er ihre Beziehung zum Potential nicht kannte, so fühlte er, wie durch Intuition, daß jene Größe eine wichtige und leitende Rolle spielt bei den verschiedensten Erscheinungen.

volume der Doppelmoleküle und der einfachen Moleküle, sowohl beim Wasser wie beim Alkohol. So wird gefunden, daß während 1 g-Mol. (= 18 g) des gewöhnlichen Wassers, welches also aus einer Mischung von einfachen und Doppelmolekülen besteht, einen Raum von 18 ccm einnimmt, die Doppelmoleküle einzeln (d. h. $^1/_2$ g-Mol. = 18 g) einen Raum von 19,8 ccm einnehmen, die einfachen Moleküle einzeln (d. h. wiederum 18 g = 1 g-Mol.) einen Raum von nur 11,3 ccm. Jedesmal also, wenn 18 g Doppelmoleküle in 18 g einfache Moleküle übergehen, findet eine Volumkontraktion von 8,5 ccm statt. Dieses ist fürwahr keine Kleinigkeit. Bei Alkohol ist die Differenz viel geringer: auf 46 g nur 2 ccm.

Um zu kontrollieren, ob die von mir gefundenen Zahlenwerte vertrauenswert waren, wandte ich das Gefundene an auf die Erklärung der bekannten Erscheinung, daß Wasser bei 4° C seine größte Dichte hat. Man kann nämlich berechnen, welchen Wert der Ausdehnungskoeffizient des Wassers besitzen würde, falls dieses ein normaler Körper wäre. Dieser Wert ist ungefähr 953×10^{-6}. Ist nun das Wasser „assoziiert", so kann mit Hilfe der obenerwähnten Zahlenwerte berechnet werden, daß dieser normale Ausdehnungskoeffizient in der Nähe des Gefrierpunktes übergeht in $-65{,}4 \times 10^{-6}$, welches in der Tat der Wert ist des Koeffizienten α in der Formel $v = v_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \cdots)$ bei Wasser zwischen 0 und 10° C.

Man wird sich auch qualitativ, ohne numerische Resultate, von der Erscheinung leicht Rechenschaft geben können. Denken Sie sich, meine Herren, daß Wasser sich von z. B. 10° C an langsam abkühlt. Was geschieht alsdann? Durch die Abkühlung wird, wie bei jeder Substanz, das Volum kleiner. Aber durch diese nämliche Abkühlung wird auch die Anzahl der Doppelmoleküle vergrößert; diese nehmen jedoch einen größeren Raum ein als das nämliche Gewicht an einfachen Molekülen, so daß das Volum durch diese Ursache vergrößert wird. Nun überwiegt oberhalb 4° C die thermische Volumverminderung, während unterhalb jener Temperatur die assoziative Ausdehnung überwiegen wird. Dort hat man somit fortwährend Ausdehnung bei Er-

niedrigung der Temperatur. Gerade bei 4° heben sich die beiden entgegengesetzt wirkenden Einflüsse auf[1]).

Man kann jedoch die Anwendung des Gefundenen noch weiter ausdehnen. Wir sahen oben, daß Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur zu einem Betrage von etwa $^4/_5$ aus Doppelmolekülen besteht. Diese Anzahl nimmt bei Temperaturerniedrigung noch fortwährend zu; bei 0° C ist dieselbe 83 Proz. Wird nun dieses Wasser plötzlich Eis, so werden die übrigen 17 Proz., welche noch aus einfachen Molekülen bestehen, ebenfalls in den Zustand von Doppelmolekülen übergehen, denn Eis — das Eis, worauf man Schlittschuh läuft — ist vollkommen doppelmolekular. Durch diesen Übergang findet folglich auch eine plötzliche Volumvergrößerung statt, welche in Größe völlig übereinstimmt mit derjenigen, welche die obenstehende Theorie, in bezug auf die genannten 8,5 ccm pro 18 g, dafür angibt.

Ich möchte auf diesen interessanten Gegenstand noch weiter eingehen und Sie auch unterhalten über eine zweite Eisart, aber ich muß mich beschränken. Das letztgenannte Eis entsteht bei hohem Drucke (wahrscheinlich gehört das untere „Firn"-Eis der Gletscher ebenfalls dazu), und ist von Tammann entdeckt. Dieses Eis ist sehr wahrscheinlich monomolekular und besteht also nur aus einfachen Molekülen. Es wird dieses wahrscheinlich, wenn man die Volumkontraktion, welche die Theorie dafür erfordert, mit der wirklich beobachteten Volumveränderung vergleicht; und ebenfalls aus der Tatsache, daß durch Druckerhöhung die Doppelmoleküle in einfache zerfallen, weil die einfachen Moleküle weniger Raum einnehmen als die Doppelmoleküle, so daß bei genügend hohem Druck alle Doppelmoleküle in einfache Moleküle übergehen müssen.

---

[1]) Eine Probe physikalisch-chemischen Unsinns von rezentestem Datum findet man in einem Artikel von Hudson. Zur Erklärung der oben beschriebenen Unregelmäßigkeiten nimmt derselbe an, daß das Eis stets eine bestimmte „Löslichkeit" in Wasser hat! Gegenüber dieser Sünde begrifflicher Art (in 1905, nach alledem, was über Phasen usw. veröffentlicht ist) erscheint der Mißgriff von Jones und Getman (siehe S. 7) ganz unbedeutend.

Schließlich will ich Sie im Vorübergehen noch an die Tatsache erinnern, daß die spezifische Wärme des Eises gerade die Hälfte ist von der, die sie — nach dem Dulong und Petitschen Gesetze — sein sollte, wenn das Eis normal wäre. Auch hierin liegt eine Andeutung, wenn nicht ein Beweis, daß das gewöhnliche Eis ganz doppelmolekular ist.

Wie schon oben gesagt, soll auf die Anwendung der Theorie der Assoziation auf die beschränkte Mischbarkeit von Flüssigkeiten nicht weiter eingegangen werden. Wir stehen erst am Anfang der Erklärung von allen dergleichen Erscheinungen. Es bleibt noch vieles zu arbeiten übrig. Wird die Rechnung schon äußerst verwickelt, wenn einer der Körper assoziiert ist, der andere normal, so wird der Fall bei zwei assoziierenden Körpern, oder der Fall, wenn einer der beiden Körper elektrolytisch dissoziiert ist, noch viel schwieriger. Sogar die einfachsten Erscheinungen, wie die Gefrierpunktserniedrigung von Elektrolyten, in Wasser gelöst, können — zufolge der außerordentlichen Komplikation eines assoziierten und elektrolytisch dissoziierten Komponenten — bei nichtverdünnten Lösungen noch nicht befriedigend behandelt werden.

Aber eines ist gewiß, mit dem osmotischen Druck und mit den Grenzgesetzen der verdünnten Lösungen kommt man nicht aus, das werden Sie nun wohl in genügendem Maße eingesehen haben. Die Anwendung des „Teilungssatzes" z. B. auf die Erscheinungen der beschränkten Mischbarkeit, wie es von einigen noch wohl getan wird, ist gewiß unstatthaft.

Besser ist es, der Spur zu folgen von Männern, wie van der Waals, Bakhuis-Roozeboom, Schreinemakers, und von so vielen anderen, welche uns vorangegangen sind im Entwirren der oft so verwickelten Fragen bei nichtverdünnten Lösungen, für welche ich eine Weile Ihre Aufmerksamkeit in Anspruch genommen habe.

Oktober 1904.

Über den osmotischen Druck.

1. In den nachfolgenden Zeilen will ich noch einige notwendige Ergänzungen und Erläuterungen bringen über einen der wichtigsten Gegenstände, welche im vorhergehenden Vortrage erörtert wurden, nämlich über den sogenannten osmotischen Druck, Erläuterungen, welche, wie ich hoffe, zu weiterer Aufklärung der Begriffe beitragen mögen.

An erster Stelle jedoch ein Ehrensalut an Prof. Hans Jahn, welcher in den letzten Jahren in fortwährend stärkerem Maße ein offenes Auge zeigte für die Gefahren der Lehre von den verdünnten Lösungen und dem osmotischen Drucke, und welcher die Theorie des thermodynamischen Potentials (in der ihr von Planck erteilten Gestalt) seinen Untersuchungen zugrunde legte. In seinen letzten Arbeiten äußert er sich über den osmotischen Druck, Nernst u. a. gegenüber, sogar herber als von einem Landesgenossen zu erwarten wäre. [Siehe speziell Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 260 bis 262 (Entwurf einer erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen, 1902); und auch das Vorwort der letzten Auflage seiner Elektrochemie].

Ich erlaube mir einige Zitate.

S. 260 bis 261: ... „die **hydrostatische**[1]) Druckdifferenz zwischen einer verdünnten Lösung und dem reinen Lösungsmittel an einer halbdurchlässigen Wand, die wir mit van 't Hoff den osmotischen Druck nennen ... — das alles kommt ja **nur dadurch** zustande, daß infolge der Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Gelösten, die **freie Energie** des **ersteren** in der Lösung **eine andere** ist, als in dem reinen Lösungsmittel."

---

[1]) Der Sperrdruck rührt von mir her, ebenso in den folgenden Zeilen.

S. 261: „Eine **kinetische** Theorie der Lösungen hätte eben da anzufangen, wo die Entwickelung der kinetischen Theorie der Gase zum Stillstand gekommen ist.“

S. 262 (gegen Nernst): „Was den Mangel an **Anschaulichkeit** meiner rein thermodynamischen Betrachtungen anbelangt, so läßt sich darüber nicht streiten. Das ist Sache des Geschmacks und der Phantasiebegabung.“

Ebenda: „Ich muß gestehen, daß ich nicht imstande bin einzusehen, was man eigentlich dadurch zu gewinnen glaubt, daß man einen **ganz singulären Gleichgewichtsfall** herausgreift, um darauf eine Theorie aufzubauen, statt das Problem **an der Wurzel** anzugreifen und zu untersuchen, was bei bestimmten Voraussetzungen aus der allgemeinen, alle nur denkbaren Gleichgewichte als spezielle Fälle enthaltenden Gleichgewichtsbedingung wird. Ich möchte denn doch glauben, daß der letztere Weg der **rationellere** ist. An Anschaulichkeit wird durch die erstgenannte Methode nichts gewonnen. **Mein** Anschauungsvermögen wenigstens **erlahmt** gegenüber diesen Gasdrucken und **osmotischen** Drucken, die da arbeiten, und die **nie ein Sterblicher gemessen hat, auch wahrscheinlich nie messen wird.** Das alles ist genau **so abstrakt oder nicht abstrakt,** als es die Begriffe der **Energie** und der **Entropie** sind, mit denen die **Thermodynamik** operiert.“

Das alles ist so deutlich und richtig ausgedrückt, als ich es in meinem jetzt ungefähr 12jährigen Streite kaum besser erörtert habe.

Schon 1894 bis 1895 gab ich in der Zeitschr. f. physik. Chem. (15, 457; 18 245) eine vollständige thermodynamische Theorie der nichtverdünnten Lösungen, und 1896 äußerte ich mich (Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 318: Zur Antwort an Herrn Prof. W. Nernst) über den sogenannten osmotischen Druck in fast gleicher Weise als Jahn sechs Jahre später.

Ich zitiere wieder, jetzt aus meiner Schrift:

S. 319: „Dadurch nämlich, daß ich überall nicht von dem **sekundären**[1]) Begriff des **osmotischen** Druckes ausging, sondern

[1]) Die Sperrdrucke sind alle schon im Original zu finden.

von dem **primären** des **thermodynamischen Potentials,** war es mir möglich, nicht nur die Formeln aufzufinden, welche schon früher zum größten Teil mit Benutzung des osmotischen Druckes hergeleitet waren, sondern auch die **Bedeutung der darin vorkommenden Konstanten** genau klar zu legen, was mit der anderen Methode unmöglich war."

S. 319 bis 320: „Es wird ihm (Nernst) dann klar werden, daß die **Gibbs-Planck**schen Prinzipien imstande sind, alle vorkommenden Probleme **einfach, allgemein** und **genau** zu lösen. Die Tragweite dieser Prinzipien ist sehr groß, während der **abgeleitete** sekundäre Begriff des **osmotischen** Druckes nicht entfernt das gleiche zu leisten vermag und schon dann ohnmächtig sich ergibt, wenn es sich nicht mehr um **hochverdünnte** Lösungen handelt."

„Der osmotische Druck hat viel Gutes und Schönes gebracht, van 't Hoff, Nernst u. a. haben Wunder mit ihm getan, doch kommt es mir vor, daß seine Rolle in der physikalischen Chemie zu Ende läuft. Das thermodynamische Potential gewinnt an Einfluß; an die Stelle der sekundären Größe kommt die primäre: nur die letztere ist imstande, die heutigen energetischen Probleme vollends zu lösen."

S. 322: „Gerne erkenne ich die große und grundlegende Bedeutung seiner (nämlich der Nernstschen) Arbeiten an, doch bin ich fest überzeugt, daß seine Resultate an Tiefe und Tragweite gewinnen würden, wenn er sich dazu entschließen könnte, die neuere Methode des thermodynamischen Potentials zu benutzen."

Das schrieb ich 1896, also vor zehn Jahren! 1902 kam Jahn zu der gleichen Einsicht, und jetzt können wir wohl sagen, daß die Zeit mir vollends Recht gegeben hat. Der osmotische Druck läuft auf seinen letzten Beinen, und das thermodynamische Potential „gewinnt überall an Einfluß". Noch wenige Jahre und der osmotische Druck wird — und hoffentlich für immer — abgereist sein.

Man wird vielleicht fragen, was „an die Stelle" des von mir bestrittenen osmotischen Druckes und der gewöhnlichen kinetischen Auffassung desselben treten soll.

Die Antwort ist einfach. Da der osmotische Druck als solcher in einer isolierten Lösung nicht existiert, braucht dieser, und deshalb auch die sich auf diese vermeintliche Existenz beziehende, unrichtige kinetische Erklärung, nicht durch etwas anderes ersetzt zu werden.

Und was sich an der Grenze zwischen zwei Lösungen verschiedener Konzentration abspielt (mit oder ohne semipermeabele Membran) ist eine Diffusionsfrage, auf welche die gewöhnlich gegebene kinetische Theorie des osmotischen Druckes nicht anwendbar ist. Was in dieser Grenzschicht und in dieser Membran in Wirklichkeit stattfindet, ist sehr kompliziert. Der Wert des osmotischen Gegendruckes, erforderlich, um das eindringende Wasser zurückzuhalten, kann nur durch thermodynamische, oder durch damit zusammenhängende statistisch-kinetische Erwägungen berechnet werden. An der Grenze der beiden Flüssigkeiten ist nämlich das Gleichgewicht gestört, indem an der einen Seite eine verdünntere Lösung (oder reines Wasser) sich befindet als an der anderen Seite, und es besteht somit an dieser Grenze ein Zustand der Molekularbewegung und Molekularanordnung, welche von dem „wahrscheinlichsten" Zustande des statistisch-kinetischen Gleichgewichts abweicht.

2. Sind nun die Drucke auf die beiden Flüssigkeiten gleich ($= p_0$), so lehrt ein Theorem von Boltzmann[1]), daß in der Zeiteinheit durch die Einheit der Oberfläche hindurchdiffundieren:

Von der Lösung mit der Konzentration c zu der anderen Lösung:

$$N_c = (1 - c) e^{\frac{\lambda + p_0 v_0}{RT}} \text{ Wassermoleküle.}$$

Von der Lösung mit der geringeren Konzentration c' zu der ersten Lösung:

$$N_{c'} = (1 - c') e^{\frac{\lambda + p_0 v_0}{RT}} \text{ Wassermoleküle.}$$

Die Größe λ ist eine Funktion der Temperatur und kann bei verdünnten Lösungen als von der Konzentration c (bzw. c') un-

[1]) Siehe auch van der Waals: „Die kinetische Bedeutung des thermodynamischen Potentials". Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, 1895.

abhängig betrachtet werden. (Bei nichtverdünnten Lösungen soll in λ noch ein Glied von der Ordnung c^2 berücksichtigt werden). Weiter kann das Molekularvolum des Wassers in der Lösung bei geringen Konzentrationen dem Molekularvolum v_0 des reinen Wassers gleich gesetzt werden.

Wir ersehen hieraus, daß bei gleicher Temperatur und bei gleichem Drucke die Anzahl der gegenseitig hindurchdiffundierenden Wassermoleküle jedenfalls proportional der Konzentration $1 - c$ (bzw. $1 - c'$) ist, so daß mehr Moleküle von der Lösung c' zu der Lösung c, als umgekehrt von c nach c' durch die Grenzebene gehen. Aber wir ersehen ebenfalls, daß der Druck auf die Lösung c nur erhöht zu werden braucht, damit $N_c = N_{c'}$ werde. Und wir können aus der Gleichung

$$(1 - c)\, e^{\frac{\lambda + p v_0}{RT}} = (1 - c')\, e^{\frac{\lambda + p_0 v_0}{RT}}$$

leicht auflösen:

$$\frac{(p - p_0).v_0}{RT} = \log (1 - c') - \log (1 - c),$$

oder

$$p - p_0 = \frac{RT}{v_0} \log \frac{1 - c'}{1 - c}.$$

Der Wert des osmotischen Gegendruckes, welcher erforderlich ist, um das gestörte Gleichgewicht wiederherzustellen, so daß gleich viel Wassermoleküle von beiden Seiten durch die Membran gehen, und somit kein Wasser in die konzentriertere der beiden Lösungen hineindringt — dieser Wert wird folglich durch eine logarithmische Funktion der Konzentrationen der beiden Lösungen gegeben.

Ist $c' = o$, so daß die eine der beiden Flüssigkeiten reines Wasser ist, so wird:

$$\pi = p - p_0 = \frac{RT}{v_0} [- \log (1 - c)].$$

Und nur bei sehr verdünnten Lösungen kann $- \log (1 - c)$ durch c ersetzt werden, so daß wir in diesem Grenzfall angenähert erhalten:

$$\pi = \frac{RT}{v_0} c.$$

ist, so findet man sofort:

$$(p - p_0) v_0 = - R T \log (1 - c),$$

und daher

$$\pi = p - p_0 = \frac{R T}{v_0} [- \log (1 - c)], \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

wie oben.

Die soeben gegebene thermodynamische Herleitung kann noch etwas verallgemeinert werden.

Für $\mu (o, p_0)$ kann nämlich identisch geschrieben werden:

$$\mu (o, p_0) = \mu (o, p) - \int_{p_0}^{p} \frac{\delta \mu_0}{\delta p} d p.$$

Nun ist nach einem bekannten Theorem (siehe Vortrag IV):

$$\frac{\delta \mu_0}{\delta p} = v_0,$$

wenn v_0 das Molekularvolum des reinen Wassers bezeichnet. Wir bekommen somit:

$$\mu (o, p_0) = \mu (o, p) - \int_{p_0}^{p} v_0 \, d p.$$

Vernachlässigen wir jetzt die Zusammendrückbarkeit des Wassers innerhalb der Grenzen p_0 und p, so daß v_0 von p unabhängig vorausgesetzt wird (dieses ist bei Flüssigkeiten, weit von der kritischen Temperatur entfernt, unbedingt zulässig, und ist denn auch stillschweigend in den vorhergehenden Herleitungen vorausgesetzt), so wird

$$\mu (o, p_0) = \mu (o, p) - v_0 (p - p_0).$$

Weil nun

$$\mu (c, p) = \mu (o, p_0)$$

ist (siehe oben), so haben wir

$$\mu (c, p) = \mu (o, p) - v_0 (p - p_0),$$

d. h., wenn wir den Index p bei μ weglassen:

$$\pi = p - p_0 = \frac{\mu_0 - \mu_c}{v_0} \text{[1]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

---

[1]) Herr Dr. Kohnstamm findet (V. K. A. v. W. Amsterdam, 11. Mai 1905) auf anderem, weniger einfachem Wege, daß im Nenner nicht v_0 kommt, sondern $v - x \frac{d b}{d x}$. Das ist richtig, denn eine strenge Rechnung ergibt, daß

Hieraus ersieht man, daß der sogenannte osmotische Druck, aber nur unter Vernachlässigung der Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit, der Differenz der molekularen Potentiale des Lösungsmittels in beiden Phasen proportional ist.

Das ist die Ursache, daß van 't Hoff und seine Nachfolger mit diesem osmotischen Druck bei Flüssigkeiten und bei festen Körpern (denn bei beiden kann v_0 von p unabhängig vorausgesetzt werden) zu vielerlei richtigen Formeln gelangen konnten. Während die Thermodynamik als bestimmende Größe in der Lösung μ_c benutzt, wird von van 't Hoff u. a. die Größe $\frac{\mu_0 - \mu_c}{v_0}$ benutzt.

Der Gebrauch des thermodynamischen Potentials ist jedoch unbedingt zu empfehlen: Erstens, weil dasselbe in allen denkbaren Fällen angewendet werden kann, während der Gebrauch des osmotischen Druckes an Grenzen gebunden ist; und zweitens, weil der osmotische Druck nur mit dem Potential des Lösungsmittels in Beziehung steht, und nicht mit dem Potential der gelösten Substanz, während aus dem Potential des Gemisches sowohl das molekulare Potential der einen Komponente wie das der anderen Komponente mit Leichtigkeit hergeleitet werden kann.

Es bleibt beim Arbeiten mit dem osmotischen Druck immer die Einseitigkeit bestehen, daß das Lösungsmittel und die gelöste Substanz nicht als gleichwertig betrachtet werden, und daß die eine Komponente des Gemisches in bezug auf die andere Komponente eine bevorzugte Stelle einnimmt. An diesem Mißverhältnis ist gewiß am meisten die Theorie der „verdünnten“ Lösungen schuldig.

---

der Nenner $\frac{\partial v}{\partial n_1} = v - x\frac{\partial v}{\partial x}$ $\left(\text{oder } v - x\frac{db}{dx}\right)$ wird. Nun ist dafür, d. h. für das molekulare Volum des Wassers in der Lösung immer mit großer Annäherung v_0 zu schreiben, und bei idealen Lösungen, wo v eine lineare Funktion von x wird (siehe S. 23), ist $v - x\frac{\partial v}{\partial x}$ genau $= v_0$. [Siehe V. K. Akad. v. Wet. Amsterdam, 9. Mai 1906, S. 849: Einiges über den osmotischen Druck von Lösungen von Nicht-Elektrolyten, in bezug auf die Abweichungen von den Gesetzen der idealen Gase].

Dazu kommt noch, daß das Potential eine Größe ist mit einer ganz bestimmten Bedeutung, während der osmotische Druck in einer isolierten Lösung nicht besteht, rein fiktiv ist, nichts anderes als eine Abstraktion, mit welcher man zwar operieren kann, dennoch aber nur eine Abstraktion von gewissen idealen oder fiktiven Fällen, in welchen ein derartiger Druck wirklich auftritt (bei Gegenwart des reinen Lösungsmittels, durch eine semipermeabele Membran von der Lösung getrennt).

Daß (4) identisch ist mit (3), geht sogleich aus (1 a) hervor. Es ist nämlich:

$$\left.\begin{aligned} \mu(c,p) &= C + p v_0 + RT \log (1 - c) \\ \mu(o,p) &= C + p v_0 \end{aligned}\right\},$$

folglich $\mu_0 - \mu_c = - RT \log (1 - c)$.

4. Betrachten wir den Ausdruck (1 a), nämlich

$$\mu = C + p v_0 + RT \log (1 - c)$$

noch etwas näher. Es geht daraus hervor, daß μ eine Funktion ist von T, p und c. Ist nun c an beiden Seiten der semipermeabelen Membran verschieden, so kann das gestörte Gleichgewicht, wie wir oben gesehen haben, wiederhergestellt werden durch eine äquivalente Änderung des Druckes auf die Lösung, deren Größe durch (3) gegeben ist. Denn wird c größer, so wird $RT \log (1 - c)$ kleiner, und es muß also p erhöht werden, damit μ wiederum den ursprünglichen Wert bekommt.

Man ersieht aber sofort, daß das gestörte Gleichgewicht ebensogut durch eine äquivalente Änderung der Temperatur der Lösung wiederhergestellt werden kann. Denn dann bekommt nicht $p v_0$, sondern C einen anderen Wert. Und da die Größe μ — wie wir im IV. Vortrag sehen werden — kleiner wird, wenn T zunimmt (bei Zunahme von p wird μ größer), so muß die Temperatur erniedrigt werden, wenn c größer wird, damit μ unverändert bleibt.

Haben wir somit neben der Lösung z. B. das reine Lösungsmittel (durch eine semipermeabele Membran von der Lösung getrennt, so daß nur das Lösungsmittel in den beiden Phasen korrespondiert), so kann das eindringende Wasser zurückgehalten

werden, entweder durch einen Überdruck auf die Lösung, oder auch durch eine äquivalente Temperaturerniedrigung dieser Lösung.

Der Diffusionstrieb des Wassers hat folglich ein Druckäquivalent (der sogenannte „osmotische Druck"), aber auch ein Temperaturäquivalent, welches wir mit gleichem Recht durch den Namen „osmotische Temperatur" würden bezeichnen können. Daß dieses Temperaturäquivalent nicht so leicht zu berechnen ist (μ ist nämlich eine ziemlich komplizierte Funktion der Temperatur) wie das Druckäquivalent, tut natürlich nichts zur Sache.

Auch der Temperatur würde man ein Druckäquivalent an die Seite stellen können (Spannungszunahme eines Körpers, wenn bei unverändertem Volumen die Temperatur erhöht wird), und in vielen elementaren Lehrbüchern wird das elektrische Potential eines geladenen Körpers wohl mit einem Druck verglichen: nach außen, wenn der Körper positiv geladen ist, nach innen, wenn der Körper negativ geladen ist. Aber trotzdem ist die Temperatur in Wirklichkeit kein Druck, und ebensowenig folgt aus der Tatsache, daß wir die Elektrizität mit einem Druck vergleichen können, daß dieselbe ein Druck ist.

Wir müssen noch bemerken, daß, wenn die gelöste Substanz ein Elektrolyt ist, der Ausdruck für das molekulare Potential durch einen etwas komplizierteren ersetzt werden muß. Auch muß daran gedacht werden, daß der Assoziation der Wassermoleküle (im allgemeinen der Moleküle des Lösungsmittels, wenn dieses eine assozierende Substanz ist) Rechnung getragen wird. Aber bei der Aufstellung des genauen Ausdruckes für μ in diesen verwickelten Fällen — wir deuteten in unserem vorhergehenden Vortrag schon darauf hin — stößt man auf bedeutende Schwierigkeiten.

5. Im Anschluß an das Obige soll jetzt noch etwas gesagt werden über die Abweichungen des „osmotischen Druckes" von den sogenannten Gasgesetzen. Auch in bezug darauf wird sich ergeben, daß der osmotische Druck, wie wir dieses oben schon dargetan haben, nur scheinbar den Gas-

gesetzen folgt, denn die Abweichungen sind gerade im entgegengesetzten Sinne wie bei nichtidealen Gasen!

Bei geringen Werten von c kann nämlich für π nach Formel (2) geschrieben werden:

$$\pi = \frac{-\alpha c^2 + RT\,(c + {}^1\!/_2\, c^2 + \cdots)}{v_0},$$

wenn das in (1) vernachlässigte Glied αc^2 wiederum hinzugefügt wird. Wir bekommen somit:

$$\pi = \frac{RT}{v_0}\, c\left(1 + {}^1\!/_2\, c - \frac{\alpha}{RT}\, c\right).$$

Da $\frac{\alpha}{RT}$ meist äußerst klein gegen $^1/_2$ ist, so kann mit großer Annäherung geschrieben werden:

$$\pi = \frac{RT}{v_0}\, c\,(1 + {}^1\!/_2\, c) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Im allgemeinen nimmt somit der „osmotische Druck" im stärkeren Maße zu als die Konzentration der Lösung.

Bei nichtidealen Gasen gilt die van der Waalssche Formel

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{\alpha}{v^2},$$

oder

$$p = \frac{RT}{v}\left[\frac{v}{v - b} - \frac{\alpha : RT}{v}\right].$$

Nun ist

$$\frac{v}{v - b} = \frac{1}{1 - \frac{b}{v}} = 1 + \frac{b}{v} + \cdots,$$

da bei Gasen $\frac{b}{v}$ stets eine kleine Größe ist. Demnach wird

$$p = \frac{RT}{v}\left[1 + \frac{b}{v} - \frac{a : RT}{v}\right],$$

was mit

$$\frac{a}{RT} - b = \gamma$$

übergeht in

$$p = \frac{RT}{v}\left(1 - \frac{\gamma}{v}\right).$$

Da nun in der flüssigen Lösung c Grammmoleküle der gelösten Substanz in einem Volum v_0 vorhanden sind[1]), so nimmt 1 Grammmolekül einen Raum $= \frac{v_0}{c}$ ein. Den übereinstimmenden Gasraum haben wir mit v bezeichnet, so daß $v = \frac{v_0}{c}$ ist. Wir bekommen somit:

$$p = \frac{RT}{v_0} c \left(1 - \frac{\gamma}{v_0} c\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

In diesem Ausdruck ist die Größe $\gamma = \frac{a}{RT} - b$ bei allen Gasen, Wasserstoff ausgenommen, wenigstens bei den gewöhnlichen Temperaturen, positiv. Nur bei hohen Temperaturen wird γ negativ werden.

Wir ersehen also, daß die Abweichungen des osmotischen Druckes π von dem Gesetze $\pi = \frac{RT}{v_0} c$ gerade in entgegengesetzter Richtung fallen wie die des Gasdruckes p, wenn wir uns denken, daß die c Grammoleküle der gelösten Substanz in dem Raume v_0 sich wie ein Gas verhalten: Der Gasdruck nimmt anfänglich in schwächerem Grade zu wie die Dichte.

Nehmen wir ein Beispiel. Bei CO_2 ist $\frac{a}{RT} - b$ bei 0^0 C ungefähr $650 \times 10^{-5} \times 22{,}5 = 0{,}15$, wenn wir das Volum in Liter ausdrücken. Nun ist $\frac{c}{v_0}$ die Anzahl Grammmoleküle der gelösten Substanz pro Liter, welche Anzahl wir mit c' bezeichnen werden. Somit wird der „osmotische Druck", wenn c' Grammmoleküle CO_2 in 1 Liter gelöst sind, gegeben durch [$c = c'v_0$ und v_0 ist bei Wasser (die Assoziation unberücksichtigt gelassen) $= {}^1/_{55}$]:

$$\pi = RTc' \left(1 + \frac{0{,}50}{55} c'\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5\text{a})$$

während der übereinstimmende Gasdruck gegeben ist durch

$$p = RT\,c' \,(1 - 0{,}15\, c') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6\text{a})$$

---

[1]) Bei verdünnten Lösungen kann nämlich das Volum von 1 g-Mol. der Lösung annährend durch das Volum von 1 g-Mol. des reinen Lösungsmittels ersetzt werden.

Beide Ausdrücke nähern sich bei kleinem c zu RTc, aber in ganz verschiedener Weise. Bis zu dem letzten Augenblick gibt es Verschiedenheit, denn schon die ersten Korrektionsglieder weichen ab, nicht nur in Größe, sondern auch in Vorzeichen!

Bei einer normalen Lösung ($c' = 1$, $c = {}^{1}/_{55}$) ist z. B.

$$\pi = 1{,}01\, RT; \quad p = 0{,}85\, RT.$$

Während also der osmotische Druck nur noch unbedeutend abweicht von den Gesetzen der idealen Gase, weicht der Gasdruck bei der nämlichen Dichte der gelösten Substanz schon bedeutend ab.

Dazu kommt noch, daß die Abweichung des osmotischen Druckes bei allen gelösten Körpern (elektrolytische Dissoziation usw. unberücksichtigt gelassen) ungefähr die nämliche ist — da die Größe α, welche von der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Komponenten herrührt, fast immer vernachlässigt werden kann — während die Abweichung des Gasdruckes bei jeder Substanz eine verschiedene ist, abhängig von den oft stark variierenden Größen a und b, und auch abhängig von der Temperatur[1]) (wegen a/RT).

Wir können somit nicht sagen, daß bei verdünnten Lösungen der osmotische Druck den Gasgesetzen gehorcht, denn alsdann würde wenigstens das Vorzeichen der Abweichung das nämliche sein müssen.

---

[1]) Wir machen noch auf den Umstand aufmerksam, daß in der genauen Formel für den osmotischen Druck nicht das Molekularvolum v der Lösung, sondern immer das Molekularvolum des Lösungsmittels eine Rolle spielt, während bei dem (vermeintlichen) Gasdruck das Molekularvolum der Lösung in Betracht gezogen wird. Beide Volumina können schon bei verdünnten Lösungen merklich verschieden sein. [Siehe hierüber speziell meine schon zitierte Abhandlung in den V. K. A. v. W. Amsterdam, 9. Mai 1906].

Weiter beachte man, daß bei großen Werten von c die gelöste Substanz nicht mehr als Gas betrachtet werden kann, sondern in den meisten Fällen eine Flüssigkeit geworden ist. Der Druck hat also unterwegs stark abgenommen (derselbe kann sogar negativ werden), und später wiederum zugenommen, bis zu dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre z. B., oder zu höheren Drucken, während der „osmotische" Druck sich bei großen Werten von c stets zu Unendlich nähert! Die beiden Drucke sind folglich auch in dieser Hinsicht grundverschieden.

Der zu schlechter Zeit in der physikalischen Chemie eingeführte osmotische Druck und die durchaus irrige Behauptung, daß dieser Druck die Gasgesetze befolge, hat die Entwickelung der Theorie der binären Gemische, und auch der verdünnten Lösungen um viele Jahre zurückgehalten. Man suchte, sich stützend auf die vermeintliche Analogie mit den Gasgesetzen, nach Korrektionsgliedern, welche auf diesem Wege nicht zu finden waren. Nicht die Einführung der Größen a und b aus der van der Waalsschen Zustandgleichung, sondern die einfache Ersetzung von c durch $-\log(1-c)$ gibt, wenigstens angenähert, den richtigen Ausdruck für alle Konzentrationen. Das lehrt uns die Anwendung der Thermodynamik und die Einführung des auf ihr sich beziehenden thermodynamischen Potentials.

6. Von vielen Chemikern können wir hören, der osmotische Druck habe doch jedenfalls einen Vorzug über das thermodynamische Potential, da der erstere Begriff so „anschaulich" sei, während wenige sich bei dem letzteren etwas „denken" könnten.

Nach allem, was wir auf den obigen Seiten erörtert haben, wird es gewiß sehr leicht sein, dieses letzte Bollwerk der Osmotiker zu beseitigen.

Wie wir gesehen haben, ist nämlich der Begriff „osmotischer Druck" in einer isolierten Lösung nichts anderes als eine Abstraktion. Wenn eine solche Lösung durch eine semipermeabele Membran mit dem reinen Lösungsmittel in Berührung gesetzt wird, dann entsteht in der Grenzschicht ein Trieb der Wassermoleküle nach der Lösung. Wir bestimmen dann den inneren Zustand dieser Lösung durch diesen Trieb — welcher also nicht von innen nach außen wirkt zufolge des mit einem Gasdruck vergleichbaren Druckes der Moleküle der gelösten Substanz, wie die Osmotiker meinen — sondern von außen nach innen. Wird aber das reine Wasser entfernt, so verschwindet der Diffusionstrieb (osmotischer Druck) sofort.

Das thermodynamische Potential hingegen ist eine Größe, welche der Lösung innewohnt: eine genau bestimmbare Größe, welche den inneren Zustand des Körpers oder Körper-

komplexes in jedem Augenblicke bestimmt, und welche niemals verschwinden kann. Denn der Wert des Potentials ist nicht von der zufälligen Gegenwart einer zweiten Phase abhängig.

Was ist nun „anschaulicher", eine reine Abstraktion, ein völlig fiktiver Begriff, etwas das in Wirklichkeit nicht existiert, oder ein Begriff, welcher reelle Bedeutung hat?

Denn das thermodynamische Potential steht mit der Entropie im engsten Zusammenhange, und die Entropie ist eine scharf bestimmte thermodynamische Funktion, welche statistisch-kinetisch mit dem inneren Bewegungszustande und mit der Dichte in Beziehung steht.

Eine Flüssigkeit verdampft. Der Zustand ist nicht der eines Gleichgewichtes; solange der Raum über der Flüssigkeit noch nicht mit Dampf einer gewissen Dichte oder Spannung angefüllt ist, solange werden noch Teilchen aus der Flüssigkeit zum Dampfraume entweichen, oder besser, mehr Teilchen zum Dampf gehen, als umgekehrt vom Dampf zu der Flüssigkeit. Schließlich wird aber unter den gegebenen Bedingungen von Temperatur usw. ein Gleichgewichtszustand eingetreten sein, die Dampfspannung hat ihren Gleichgewichtswert erreicht, und es passieren von diesem Augenblicke an durch die Grenzebene gleichviel Teilchen von der einen Seite wie von der anderen Seite.

Das ist, wie wir es schon in § 2 ausführlich erörtert haben, das kinetische Bild von der Gleichheit der „Potentiale" des Dampfes und der Flüssigkeit bei Gleichgewicht, und von der Ungleichheit dieser Potentiale, wenn das Gleichgewicht noch nicht eingetreten ist.

„Anschaulich oder nicht anschaulich." Ist denn der Begriff des elektrischen Potentials eines geladenen Körpers so viel anschaulicher als der des thermodynamischen Potentials? Ebenso wie das letztere den inneren Wärmezustand des Körpers bestimmt, so bestimmt das erstere den inneren elektrischen Zustand des betreffenden Körpers. Eine anschauliche Vorstellung bekommt man in beiden Fällen erst durch die Folgen dieser Zustände: Abstoßung oder Anziehung, wenn ein anderer geladener Körper in die Nähe gebracht wird; Diffusionstrieb (os-

motischer Druck), wenn eine andere Flüssigkeit mit abweichender Konzentration als „Probekörper“ mit der ursprünglichen in Berührung gesetzt wird.

Und nun wird doch wohl niemand daran denken, den inneren Zustand eines Körpers, welcher dieser Zustand auch sei, durch äußere Folgen dieses Zustandes zu erklären.

Nur die (freie) Energie, welche ein System repräsentiert, kann dazu dienen, den inneren Zustand, welcher ja in höchster Instanz auf Energien (auch „verborgene“) zurückzuführen ist, zu bestimmen. Darum wird das elektrische Potential als eine (elektrische) „Arbeit“ definiert, und das thermodynamische Potential mit der „freien Energie“ in Verbindung gesetzt. Aber nicht mit einer Kraft, mit einem Druck! Wir wissen doch schon lange, daß in der Natur nicht die Kräfte, sondern die Energien die Hauptrolle spielen. Nicht die „Erhaltung der Kraft“, wie Helmholtz anfänglich es noch nannte, sondern die Erhaltung der „Energie“ beherrscht unser Weltsystem.

Die Ersetzung der Ursache (durch das primäre Potential bestimmt) durch eine Folge (den sekundären osmotischen Druck) ist der größte Fehlschlag der neueren Chemie gewesen. Man dachte sich diesen osmotischen Druck als in Wirklichkeit innerhalb des Körpers vorhanden, während derselbe nur eine äußere Folge des inneren Zustandes ist, welche nur unter bestimmten Umständen auftreten kann.

Auch die Gefrierpunktserniedrigung, die Dampfdruckverminderung, usw. sind Folgen eines gewissen inneren Zustandes, ebenso wie der osmotische Druck. Und nun kann die eine Folge doch nicht die Folge einer anderen Folge sein. Mit gleichem Rechte, mit welchem man die Gefrierpunktserniedrigung eine Folge des osmotischen Druckes nennt, würde man auch umgekehrt den osmotischen Druck als eine Folge der Gefrierpunktserniedrigung bezeichnen können! Mit vollkommen gleichem Rechte.

Aber die Sache ist nicht so. Beide sind Folgerungen einer höheren Ursache, welche aus dem inneren Zustande des Körpers hervorgeht und welche durch den Wert des Potentials bestimmt wird.

Ein Gleichnis. Jemand ist innerlich erzürnt. Folgen dieses Zustandes sind: rote Färbung des Antlitzes, ungestüme Gestikulationen, heftiges Reden. Sagt man nun auch: Zorn ist ein zu ungreifbarer Begriff, man kann sich so wenig dabei denken, wir werden ihn darum ersetzen durch eine seiner Folgen: die rote Angesichtsfarbe? Sagt man nun auch, statt „dieser Mann ist erzürnt“: „Das Antlitz dieses Mannes ist rot“? Sagt man nun auch: Die übermäßigen Gebärden kommen durch diese rote Farbe; der Mann redet so heftig, weil er so rot ist?!

Meine Leser, das ist vollkommen das nämliche wie die Ersetzung des Potentials durch den osmotischen Druck. Der osmotische Druck ist die rote Angesichtsfarbe des inneren thermodynamischen Potentials.

7. Man nennt das thermodynamische Potential einen „ungreifbaren“ Begriff. Auch die Entropie, mit welcher das Potential im engsten Zusammenhange steht, würde dann ungreifbar sein. Und dennoch sind beide genau definierte thermodynamische Begriffe, welche, wie Boltzmann und van der Waals gezeigt haben, ein statistisch-kinetisches Äquivalent besitzen. In der theoretischen Chemie wird ja doch überall die Thermodynamik benutzt, direkt und indirekt. Warum trägt man denn kein Bedenken gegen diese universell verbreitete Lehre, und wohl gegen deren Hauptbegriff, gegen die Entropie (oder freie Energie, oder thermodynamisches Potential)?

Ist denn der Temperaturbegriff so anschaulich? Man kann ihn ja durch sein kinetisches Äquivalent: die kinetische Energie ersetzen, aber dieser letztere Begriff ist wiederum durch das Produkt zweier anderer Begriffe: Masse und Geschwindigkeitsquadrat bestimmt.

Ich will nun einen Augenblick eingestehen, daß Geschwindigkeit besonders anschaulich ist — aber Masse? Giebt es einen abstrakteren, mehr „ungreifbaren“ Begriff als den der Masse? Man denkt sich dabei oft: Masse ist so etwas wie Stoffmenge, und wenn alsdann gefragt wird, wodurch diese Stoffmenge bestimmt wird, so ist die Antwort: „durch die Masse“. Usw. usw., ad infinitum.

Die richtige dynamische Bestimmung der Masse ist eines der wichtigsten Probleme, und ihr Begriff einer der ungreifbarsten Begriffe unter allen! Ist es doch sogar sehr zweifelhaft, ob es wohl wirkliche Masse gibt, in dem gewöhnlichen mechanischen Sinne des Wortes, und ob nicht alles sich in elektrische Masse auflöst. Es ist die Elektronenlehre von Lorentz, welche dem Massenbegriff diesen Stoß beigebracht hat.

Die sogenannte potentielle Energie wollen wir mit Stillschweigen übergehen. Welche Spannungen im Inneren eines Steines, in einer gewissen Entfernung von der anziehenden Erde gehalten, in Wirklichkeit vorhanden sind — niemand weiß es.

Wir kommen somit durch diese Betrachtungen zu der Überzeugung, daß von der vielgerühmten Anschaulichkeit der meisten uns familiären Begriffe bei der Analyse sehr wenig übrig bleibt. Alles ist gleich greifbar oder ungreifbar. In der ganzen Wissenschaft arbeitete man zu allen Zeiten mit sogenannten abstrakten, aber doch scharf bestimmten Begriffen. Es handelt sich nicht darum, ob ein Begriff anschaulich ist oder nicht, sondern ob er genau definierbar ist oder nicht. Und was diese sogenannte „Anschaulichkeit“ betrifft, so fragt es sich oft nur, ob einem ein Begriff mehr oder weniger geläufig ist. Man hat jetzt schon so lange in der Schule und in den Büchern von elektrischen Potentialen gehört, daß man sich nun einbildet, dieser Begriff sei so besonders anschaulich. Die kinetische und potentielle Energie, speziell die erstere: jedermann ist über ihre Anschaulichkeit einig; in bezug auf den Massenbegriff besteht nicht der geringste Zweifel, dieser Begriff ist der greifbarste von allen!

Allmählich wird es dem thermodynamischen Potential ebenso ergehen. Meine Leser werden es noch wohl erleben, daß man davon wie von einer ganz einfachen Größe redet, welche sehr scharf den inneren thermodynamischen Zustand eines Körpers mit allen daraus hervorgehenden Folgen bestimmt. „La vérité est en marche, et rien ne l'arrêtera.“

Von dem osmotischen Druck wird dann kaum mehr die Rede sein. Dieser ist zur Physiologie zurückgekehrt, und wird dort nur noch in seiner wahren Bedeutung benutzt werden, wenn man

es wirklich bei Zellwänden mit semipermeabelen Membranen zu tun hat — und nicht in seiner usurpierten Bedeutung als bestimmende Größe des inneren Zustandes.

Der osmotische Druck, für einen Augenblick aus seiner Rolle getreten, von der Zellenwelt emanzipiert, um einer damals ganz neuen Theorie der verdünnten Lösungen das Dasein zu geben — der osmotische Druck soll sich jetzt zurückziehen. „Der Mohr hat seine Arbeit getan, der Mohr kann gehen."

Daß man nach und nach zu der Überzeugung gelangt ist, von welcher die vorhergehenden Seiten ein Zeugnis sind, ist in erster Linie der verbesserten philosophischen Einsicht zuzuschreiben, zu welcher man in den letzten Jahren zurückgekehrt ist, und wodurch man wiederum dazu gekommen ist, unsere ganze Natur- und Welterkenntnis aufzufassen als ein Bild von dem, was in Wirklichkeit in bleibender Ungekanntheit dahinter steht.

Unsere Vorstellungen, unsere Theorien über die äußere Welt, es sind nur so viele Bilder, Symbole des Ungekannten; auch die Größen, welche quantitativ den Verlauf der Dinge in der Natur bestimmen, die Energien, die Potentiale, es sind alles Abstraktionen des menschlichen Geistes, Symbole zeitlicher Zustände — gleich in Greifbarkeit oder Ungreifbarkeit.

Januar und Dezember 1905.

Über das thermodynamische Potential und seine Anwendungen auf chemische Gleichgewichtsprobleme.

I. Vortrag.

1. In den nachfolgenden sechs Vorträgen hoffe ich zu zeigen, daß auch ohne verwickelte mathematische Betrachtungen die Bedeutung dieser für die Bestimmung der verschiedenen Gleichgewichte so äußerst wichtigen Funktion hervorgehoben werden kann, und daß sogar vielerlei Anwendungen derselben gegeben werden können mittels ganz elementarer Rechnungsweisen, welche jeder Studierende bequem verstehen kann.

2. Schon lange ist von Clausius bewiesen — indem er die bekannten Carnotschen Kreisprozesse generalisierte — daß die durch die absolute Temperatur T dividierte (immer umkehrbar gedachte) Wärmezufuhr dQ, d. h. $\frac{dQ}{T}$, ein vollständiges Differential ist. Das heißt also, daß das Integral $\int_A^B \frac{dQ}{T}$, nämlich die Summe aller unendlich vielen unendlich geringen Zunahmen $\frac{dQ}{T}$, von einem Anfangszustand A an, bis zu einen Endzustand B, unabhängig ist von dem Wege, auf welchem man von A nach B gelangt ist.

Deutet man also dieses vollständige Differential durch dS an, so wird $\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B dS = S_B - S_A$, woraus deutlich hervor-

geht, daß die Zunahme dieser derart eingeführten Funktion S — von Clausius die **Entropie** genannt — bei einem gegebenen Anfangswert S_A nur durch ihren Endwert S_B bestimmt wird. M. a. W.: Die Entropie ist eine Funktion, welche jeden Augenblick den inneren thermischen Zustand eines Körpers oder Körpersystems bestimmt.

Nun wird die Entropie eines Körpers nicht allein erhöht durch die von außen zugeführte Wärme dQ, sondern auch durch vielerlei (nicht-umkehrbare) innere Änderungen, z. B. durch Änderungen in den Molekülzahlen der Komponenten eines Gemisches zufolge chemischer Reaktionen, durch Diffusion, durch Reibung, durch Strahlung, usw. usw.

Hat man z. B. bei der gewöhnlichen Temperatur ein Knallgasgemisch von O_2 und H_2, so wird die Entropie nach der Bildung von H_2O erhöht sein.

Hat man nebeneinander N_2 und O_2, durch eine Zwischenwand voneinander getrennt, so wird nach dem Wegziehen der Zwischenwand, so daß die beiden Gase ineinander diffundieren, die Entropie erhöht sein.

Läßt man ein Gas aus einem Gefäß in ein anderes Gefäß von gleicher Größe ausströmen, so wird die totale Entropie vor und nach dem Ausströmen nicht dieselbe sein, sondern zufolge der Reibung, wodurch ein nicht-umkehrbarer Wärmeverlust (Dissipation of Energy) entsteht, nach der Ausströmung wiederum erhöht sein.

Läßt man schließlich in einem geschlossenen Raume die Temperaturen von zwei ungleich erwärmten metallenen Platten sich durch Strahlung (oder Leitung) ausgleichen, so wird die Entropie des geschlossenen Raumes nach der Ausgleichung wiederum höher sein als zuvor. Usw. usw.

Clausius hat dieses für sehr verschiedene Prozesse bewiesen, und daraus die sehr weittragende Folgerung gemacht:

Die Entropie eines isolierten Körpersystems (d. h. wo weder Wärme [Energie] eintreten, noch austreten kann) strebt einem Maximum zu. Die Entropie kann durch ver-

schiedene innere Prozesse wohl zunehmen, aber niemals abnehmen.

Dieses Gesetz — das sogenannte Entropiegesetz — ist wohl die größte Generalisation, welche die Physik aufzuweisen hat. Es ist der sogenannte zweite Hauptsatz der Thermodynamik, und keine einzige Ausnahme ist je von dieser Regel gefunden. Auf diesem Gesetze ist die ganze Wärmelehre und die ganze theoretische Chemie basiert.

3. Drücken wir jetzt das Gesagte in einer einfachen mathematischen Gestalt aus. Wir haben alsdann für die totale Zunahme der inneren Entropie:

$$d S = \frac{d Q}{T} + \Delta, \qquad (1)$$

woraus zu lesen ist, daß die innere Entropie eines Körpers oder Körpersystems nicht nur zunimmt durch die von außen kommende Wärmezufuhr $d Q$, welche eine Vermehrung $\frac{d Q}{T}$ gibt (wird Wärme entzogen, so ist selbstverständlich $d Q$ negativ), sondern auch durch andere innere Ursachen (oben angedeutet) mit einer Menge Δ erhöht werden kann, welche somit nach dem angegebenen Entropiegesetz stets positiv sein wird.

Das ist also der mathematische Ausdruck für den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Und da der des ersten Hauptsatzes offenbar

$$d Q = d E + p d V \qquad (2)$$

ist, wo $d E$ die Vermehrung der inneren Energie und $p d V$ die zu überwindende äußere Arbeit ist, so ergibt die Kombination von (1) und (2) sofort:

$$T d S = d E + p d V + T \Delta \qquad (3)$$

Wird somit E und V unverändert gehalten, d. h. ist $d E = 0$ und $d V = 0$, so wird:

$$\underline{(d S)_{E, V} = \Delta}, \qquad (3a)$$

wodurch ausgedrückt wird, daß bei konstanter (innerer) Energie und konstantem Volum die Entropie wohl erhöht, aber niemals erniedrigt werden kann, oder anders gesagt: Wenn einige Körper sich innerhalb eines konstanten Volums befinden, in welchem auf keinerlei Weise Energieänderung nach außen oder nach innen stattfinden kann, so werden — durch eintretende chemische Reaktionen, oder durch Diffusion, innere Strahlung usw. — die Körper derartige Änderungen erleiden, daß dadurch die totale innere Entropie des gegebenen Systems den höchst erreichbaren Wert bekommt, d. h. ein Maximum wird. Alsdann ist der Gleichgewichtszustand erreicht, denn eine etwaige virtuell eintretende Änderung wird keine Vermehrung der Entropie mehr hervorbringen können.

Man fühlt, von welcher Wichtigkeit die von Clausius eingeführte Entropiefunktion S ist. Sieht man in der Folge ab von Diffusion, Strahlung usw., und beachtet man nur die auftretenden chemischen (oder physikalischen) Änderungen, so ersieht man schon, daß ein Kriterium für das chemische Gleichgewicht gefunden ist im Maximum dieser Funktion S. Dieselbe bestimmt somit den Zustand des Körpergemisches oder des Körperkomplexes vollständig. Solange jene Funktion ihren maximalen Wert unter den gegebenen Umständen von Energie und Volum noch nicht erreicht hat, solange gibt es kein Gleichgewicht. Und man ersieht, daß diese Funktion nur für verschiedene Fälle berechnet zu werden braucht, um quantitativ die Bedingungen des in Rede stehenden Gleichgewichtes zu kennen, z. B. Druck, Zusammensetzung des homogenen Gemisches, usw. usw.

Es war hauptsächlich Horstmann, welcher zum ersten Mal den großen Nutzen der Entropiefunktion eingesehen und dieselbe auf manches Problem chemischen Gleichgewichtes angewandt hat. Jedoch, man ist auf diesem Wege nicht weiter geschritten. Die Entropiezunahme kann nämlich, wie aus Gleichung (3) hervorgeht, leicht mit der Zunahme von Energie und Volum in Verbindung gebracht werden. Das sind jedoch für den täglichen Gebrauch keine besonders geeignete Größen. Das Volum geht schon, aber die Energie — diese hätte man in anderen, mehr

gebräuchlichen Größen, z. B. T und V, oder T und p, auszudrücken, um dieselben benutzen zu können.

4. Man hat sich darum bemüht, aus der Entropie, durch Kombination mit anderen Funktionen, geeignetere Funktionen herzuleiten, deren Änderungen direkt mit den von T und V, oder T und p zusammenhängen.

Helmholtz — sein genialer Blick hat auch hier sofort das Richtige getroffen — führte darum eine andere Funktion Ψ ein, welche er die **freie Energie** nannte, und welche bestimmt ist durch die Beziehung

$$\Psi = E - TS \quad \text{. . . . . (4)}$$

Differenzieren wir dieses, so finden wir sofort für die Änderung $d\Psi$:

$$d\Psi = dE - TdS - SdT.$$

Aber nach (3) ist $dE - TdS = -pdV - T\Delta$, so daß man erhält:

$$d\Psi = -SdT - pdV - T\Delta, \quad \text{. . . . (5)}$$

wodurch $d\Psi$ mit dT und dV in Beziehung gesetzt ist.

Wird also die Temperatur und das Volum konstant gehalten, so wird:

$$\underline{(d\Psi)_{T,V} = -T\Delta}, \quad \text{. . . . . . . (5a)}$$

was folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

Wird innerhalb eines konstanten Volums die Temperatur unverändert gehalten, so werden die in diesem Volum vorhandenen Körper derartige Änderungen erleiden, daß die freie Energie ein Minimum wird.

Denn $-T\Delta$ ist jetzt immer negativ, so daß Ψ stets abnimmt, wenn T und V unverändert bleiben.

Die freie Energie ist folglich eine Minimumfunktion, im Gegensatz mit der Entropie, welche eine Maximumfunktion ist.

Will man schließlich statt T und V die Größen T und p als unabhängige Veränderliche einführen — und dieses ist bei vielen chemischen Prozessen am meisten erwünscht — so soll man das

von **Gibbs** eingeführte **thermodynamische Potential** Z benutzen, bestimmt durch

$$Z = \Psi + pV = E - TS + pV \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Wird dieses wiederum differenziert, so findet man:

$$dZ = d\Psi + pdV + Vdp,$$

d. h. mit Beachtung von (5):

$$dZ = -SdT + Vdp - T\Delta, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

wodurch die Änderung von Z mit der von T und p in Verbindung gebracht ist.

Hält man also die Temperatur und den Druck unverändert, so folgt:

$$\underline{(dZ)_{T,p} = -T\Delta}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7a)$$

d. h.: Bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck wird der Körperkomplex derartige Änderungen erleiden, daß das (thermodynamische) Potential ein Minimum wird.

Auch diese Funktion ist somit eine Minimumfunktion, welche ebenso wie die freie Energie das Gleichgewicht vollständig bestimmt.

Drückt man nun die Energie und die Entropie in T und V, oder in T und p aus, so kann man nach (6) die Funktion Z ebenfalls in diesen Größen ausdrücken. Die darauf bezügliche Berechnung werden wir später für einige einfache Fälle durchführen.

5. Es ist einleuchtend, daß ganz allgemein die mathematische Identität gelten wird:

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial T} dT + \frac{\partial Z}{\partial p} dp + \frac{\partial Z}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial Z}{\partial n_2} dn_2 + \cdots, \quad (a)$$

wenn T, p und die „Molekülzahlen" (d. h. die Anzahl der Moleküle [in Grammmolekülen ausgedrückt] der verschiedenen Substanzen) n_1, n_2 usw. die unabhängigen Veränderlichen sind. Man weiß, daß V alsdann immer durch eine oder durch mehrere (bei mehr als einer Phase) Zustandsgleichungen bestimmt ist.

Was oben niedergeschrieben ist, besagt also nichts Besonderes, sondern eine einfache Wahrheit: Die totale Änderung

des Potentials ist gleich seiner Veränderung infolge der Temperaturerhöhung, vermehrt um die Veränderung infolge der Druckvermehrung, vermehrt um die Veränderung infolge der Änderungen der verschiedenen Molekülzahlen.

Vergleicht man obige Gleichung mit (7), so ergibt sich an erster Stelle, daß $\frac{\partial Z}{\partial T} = - S$ und $\frac{d Z}{\partial p} = V$ ist, aber in zweiter Linie, daß

$$\frac{\partial Z}{\partial n_1} d n_1 + \frac{\partial Z}{\partial n_2} d n_2 + \cdots = - T \Delta.$$

Wir haben also für die oben eingeführte, bis jetzt unbestimmte positive Größe Δ eine Bedeutung gefunden, nämlich die durch $-T$ dividierte totale Änderung von Z infolge der Änderungen der Molekülzahlen (alle anderen möglichen Änderungen [durch Diffusion, Strahlung usw.] beiseite gelassen). Nun nennt man

$$\frac{\partial Z}{\partial n_1} = \mu_1; \quad \frac{\partial Z}{\partial n_2} = \mu_2; \text{ usw.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

die molekularen Potentiale der verschiedenen Substanzen (Komponenten). Denn, wenn z. B. die Anzahl der Moleküle der ersten Substanz mit $d n_1$ zunimmt, nimmt nach (a) das totale thermodynamische Potential mit $\mu_1 d n_1$ zu, usw., so daß die Funktionen μ_1, μ_2 usw. Größen sind, welche bzw. angeben, wie viel pro Grammmolekül zum totalen Potential addiert wird, wenn die Anzahl der Moleküle der ersten Substanz um $d n_1$ vermehrt wird, die der zweiten Substanz um $d n_2$, usw. Wir können folglich auch schreiben:

$$\Sigma (\mu_1 d n_1) = - T \Delta, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

und da bei Gleichgewicht $(d Z)_{T,p}$ nicht mehr abnehmen darf, so ist nach (7a) die Größe Δ alsdann $= 0$ geworden, und es wird das Gleichgewicht des Körperkomplexes gegeben sein durch die einfache Gleichung:

$$\underline{\Sigma (\mu_1 d n_1) = 0,} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9\text{a})$$

welche in den verschiedensten Fällen alle denkbaren (physischen und chemischen) Gleichgewichte qualitativ und quantitativ bestimmt.

Die ganze theoretische Chemie — insofern dieselbe die chemischen Gleichgewichte erforscht — ist in obenstehender sehr einfachen Formel (9a) enthalten. Dieselbe wird immer den Ausgangspunkt bilden für jede Frage chemischen Gleichgewichtes, so einfach oder so kompliziert dieses Gleichgewicht auch sein möge. Es ist die Fundamentalgleichung für alles, was in den weiteren fünf Vorträgen behandelt werden wird. In den nachfolgenden zwei Vorträgen werden wir eine Menge Anwendungen dieser Gleichung sehen, wobei die Resultate fast ohne weitere mathematische Formeln oder Berechnungen sofort gegeben werden können.

18. April 1905.

II. Vortrag.

6. Bringen wir jedoch (9^a) erst in eine etwas andere Gestalt.

Die Änderungen der verschiedenen Molekülzahlen dn_1, dn_2 usw. können nämlich durch $\nu_1 dn$, $\nu_2 dn$ usw. ersetzt werden, wenn ν_1, ν_2 usw. die Koeffizienten der Reaktionsgleichung sind. Hat man z. B.

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2,$$

so werden für jedes Molekül N_2O_4, welches verschwindet, 2 Mol. NO_2 an die Stelle treten, so daß statt

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0$$

geschrieben werden kann:

$$-\mu_1 dn + 2\mu_2 dn = 0,$$

oder auch, nach Dividierung durch dn:

$$-\mu_1 + 2\mu_2 = 0.$$

Denn hier ist $dn_1 = -1\,dn$ und $dn_2 = 2\,dn$, wenn dn eine unendlich geringe molekulare Menge bezeichnet. Die Koeffizienten $\nu_1 = 1$ und $\nu_2 = 2$ werden folglich unmittelbar der Reaktionsgleichung entnommen. Die Koeffizienten des verschwindenden Systems sind dabei natürlich immer negativ.

Es wird unnötig sein, zu bemerken, daß nur das gegenseitige Verhältnis dieser Koeffizienten eine Rolle spielt, und daß somit im obenstehenden Beispiel ebenso gut $-\frac{1}{2}\mu_1 + \mu_2 = 0$, oder auch $2\mu_1 - 4\mu_2 = 0$, usw. hätte geschrieben werden können. Man nimmt jedoch selbstverständlich fast immer die kleinsten ganzen Zahlen, und betrachtet das System an der linken Seite der Reaktionsgleichung als das verschwindende System.

Man kann somit (9^a) ersetzen durch die Beziehung

$$\Sigma(\nu_1\mu_1) = 0, \quad \ldots \ldots \quad (9b)$$

und diese werden wir in der Folge benutzen.

7. Von den Größen μ_1, μ_2 usw. — die sogenannten molekularen Potentiale der verschiedenen Substanzen — werden wir einstweilig nichts anderes sagen, als daß dieselben Funktionen sind von p, T und den verschiedenen „Konzentrationen" x, y, z, ..., welche in den verschiedenen Phasen auftreten. Hat man z. B. in einer der Phasen zwei Substanzen, so kann man die Konzentrationen derselben immer durch x und $1 - x$ bezeichnen; bei drei Substanzen wird man x, y und $1 - x - y$ haben; usw. Denn sind z. B. im ersten Falle die Molekülzahlen n_1 und n_2, so verhalten sich diese wie $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ und $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$, oder wie x und $1 - x$, wenn $\frac{n_1}{n_1 + n_2} = x$ gesetzt wird. Die Molekülzahlen werden somit immer auf die Einheit als totale Menge bezogen.

Betrachten wir jetzt bei einer Substanz das Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf, z. B.

$$\text{Wasser} \rightleftarrows \text{Wasserdampf}.$$

Wir haben alsdann einfach:

$$-\mu_1 + \mu'_1 = 0,$$

denn für jedes verschwindende (Gr.) Mol. Wasser tritt ein Mol. Wasserdampf an die Stelle. Man kann auch schreiben:

$$\mu_1 = \mu'_1,$$

d. h. das molekulare Potential des Wassers soll dem des Dampfes μ'_1 gleich sein; alsdann gibt es Gleichgewicht. Aber da μ_1 und μ'_1 hier beide nur Funktionen von p und T sind, so kann die letztere Gleichung immer in die Form

$$F(p, T) = 0, \text{ oder } p = f(T)$$

gebracht werden. Dadurch wird ausgedrückt, daß bei Gleichgewicht der Druck des (gesättigten) Dampfes, der Dampfdruck, eine Funktion der Temperatur ist. Ohne daß wir also quantitativ etwas von den molekularen Potentialen μ_1 und μ'_1 wissen,

können wir schon sofort ein sehr wichtiges qualitatives Gesetz aus der Gleichgewichtsbedingung herleiten.

Schreibt man statt $p = f(T)$ umgekehrt $T = \varphi(p)$, so ersieht man daraus, daß bei Gleichgewicht die Temperatur (der Siedepunkt) vom Druck abhängig ist.

Für das Gleichgewicht

$$\text{Eis} \rightleftarrows \text{Wasserdampf}$$

werden wir ebenso haben $-\mu_1'' + \mu_1' = 0$, oder

$$\mu_1' = \mu_1'',$$

wenn μ_1'' das molekulare Potential des Eises ist. Auch dieses führt zu einer Beziehung $p = f(T)$, wodurch die Dampfspannung über dem Eise als Funktion der Temperatur ausgedrückt wird.

Ebenso gilt für das Gleichgewicht

$$\text{Eis} \rightleftarrows \text{Wasser},$$

die Bedingung $-\mu_1'' + \mu_1 = 0$, oder

$$\mu_1 = \mu_1'',$$

was ebenfalls zu einer Beziehung $F(p, T) = 0$ oder besser $T = \varphi(p)$ führt, welche jetzt angibt, daß die Gleichgewichtstemperatur (der Schmelzpunkt) abhängig ist vom Druck — also wiederum eine bekannte Tatsache.

Betrachten wir die z. B. beim Gleichgewicht

$$\text{Wasser} \rightleftarrows \text{Wasserdampf}$$

auftretende Bedingung $\mu_1 = \mu_1'$ näher, so ergibt sich — wie van der Waals gezeigt hat — daß man diese folgenderweise ausdrücken kann:

„In der Zeiteinheit gehen gleichviel Moleküle durch die Grenzebene vom Wasser zum Dampf, wie vom Dampf zum Wasser.“

Das kann also für die äquivalente kinetische Bedeutung der Beziehung $\mu_1 = \mu_1'$ gelten, und verallgemeinernd können wir somit die molekularen Potentiale μ_1, μ_1' usw. mit der Anzahl der Moleküle, welche in der Zeiteinheit die Grenzebene passieren, in Beziehung bringen. (Siehe auch S. 20).

Im obenstehenden nahmen wir bei einer Substanz nur zwei „Phasen“ nebeneinander im Gleichgewicht an. Aber es können

auch drei Phasen „koëxistieren“, z. B. in unserem Beispiele Wasser, Wasserdampf und Eis. Für das vollständige Gleichgewicht soll alsdann gleichzeitig erfüllt sein:

$$\mu_1 = \mu'_1; \quad \mu'_1 = \mu''_1; \quad \mu''_1 = \mu_1,$$

denn die allgemeine Bedingung $\Sigma(\nu_1 \mu_1) = 0$, oder hier

$$(-\mu_1 + \mu'_1) \pm (-\mu'_1 + \mu''_1) \pm (-\mu''_1 + \mu_1) = 0$$

spaltet sich sofort — da die drei Gleichgewichte völlig unabhängig voneinander sind, so daß z. B. die Richtung der verschiedenen Übergänge beliebig umgekehrt werden kann (durch die Zeichen $\pm$ bezeichnet) — in die drei einzelnen Beziehungen

$$-\mu_1 + \mu'_1 = 0; \quad -\mu'_1 + \mu''_1 = 0; \quad -\mu''_1 + \mu_1 = 0.$$

Nun sieht man aber sogleich, daß die letzte Bedingung von den beiden ersten abhängig sein wird, denn aus $\mu_1 = \mu'_1$, $\mu'_1 = \mu''_1$ folgt sofort $\mu_1 = \mu''_1$. Man hat folglich:

Gibt es z. B. Gleichgewicht zwischen Wasser und Dampf, und auch zwischen Eis und Dampf, so gibt es von selbst Gleichgewicht zwischen dem Wasser und dem Eise.

Und dieses gilt für alle dergleichen cyklischen Gleichgewichte. Hat man im allgemeinen Gleichgewicht von einer Substanz in r Phasen, so hat man nur $r - 1$ unabhängige Beziehungen, z. B.:

$$\mu_1 = \mu'_1; \quad \mu'_1 = \mu''_1; \quad \ldots\ldots\ldots; \quad \mu_1^{(r-1)} = \mu_1^{(r)}.$$

Und dann wird hieraus von selbst hervorgehen, z. B.:

$$\mu'' = \mu^{(V)}, \quad \mu''' = \mu^{(VII)}, \text{ usw. usw.}$$

Man ahnt aus dem Vorhergehenden schon den Beweis der Gibbsschen „Phasenregel“, über welche wir bald ausführlicher reden werden.

Kehren wir nach dieser kurzen Abschweifung zu unserem Beispiel zurück, so haben wir also nur die unabhängigen Beziehungen

$$\mu_1 = \mu'_1; \quad \mu'_1 = \mu''_1.$$

Aber das sind zwei Gleichungen von der Gestalt $F(p, T) = 0$, wodurch folglich p und T vollkommen bestimmt sind. Die drei

Phasen fest, flüssig, gasförmig können somit nur bei einer bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten Druck im Gleichgewichte sich befinden, wenigstens bei einer Substanz.

In einer graphischen p, T-Darstellung werden die einzelnen Beziehungen $F(p, T) = 0$ durch drei Kurven bezeichnet, welche sich in einem Punkte schneiden; das ist nämlich das geometrische Äquivalent der Eigenschaft, daß aus $\mu_1 = \mu_1'$ und $\mu_1' = \mu_1''$ hervorgeht $\mu_1 = \mu_1''$. Der genannte Schnittpunkt ist der sogenannte Tripelpunkt, und ist, wie auch aus der p, T-Darstellung hervorgeht, durch ein bestimmtes Wertepaar von p und T bestimmt.

Das Obenstehende gibt noch zu folgenden Erwägungen Anlaß.

Wenn eine Substanz in einer Phase vorkommt — so daß wir z. B. allein flüssiges Wasser, oder allein Dampf, oder allein Eis haben — so gibt es keine Gleichgewichtsbeziehung, und man kann die beiden Variabeln T und p beliebig annehmen. (Das Volum v ist alsdann durch die Zustandsgleichung in dieser Phase bestimmt). Es gibt somit zwei „Freiheiten". Bei zwei Phasen, z. B. Wasser—Dampf, gibt es eine Beziehung $\mu_1 = \mu_1'$ oder $F(p, T) = 0$, so daß nur eine der beiden Veränderlichen beliebig ist, die andere ist dann durch die Gleichgewichtsbeziehung bestimmt. (Wiederum sind die Volumen v durch die bezüglichen Zustandsgleichungen in den beiden Phasen bestimmt). Es gibt folglich nur eine Freiheit. Schließlich werden bei drei Phasen, z. B. Wasser—Dampf—Eis, die beiden Veränderlichen durch die beiden unabhängigen Beziehungen $\mu_1 = \mu_1' = \mu_1''$ vollkommen bestimmt sein, so daß null Freiheiten überbleiben. Und es ist selbstverständlich, daß unmöglich vier oder mehr Phasen koëxistieren können. Denn bei einer Substanz in vier Phasen — z. B. beim Schwefel: der flüssige Schwefel, der Dampf und die beiden festen Modifikationen — würde man haben $\mu_1 = \mu_1' = \mu_1'' = \mu_1'''$; also drei unabhängige Beziehungen $F(p, T) = 0$, und das Wertepaar für p und T, durch die beiden ersten bestimmt, wird im allgemeinen nicht der dritten Beziehung genügen. Die Folge davon wird die sein, daß eine der vier Phasen (welche, wird von den Versuchsumständen abhängen) ver-

schwinden und in eine oder mehrere der anderen Phasen übergehen wird.

Für eine Substanz gilt deshalb die Formel

$$F = 3 - r,$$

wenn F die Anzahl der Freiheiten bezeichnet, und r die Anzahl der Phasen.

8. Betrachten wir jetzt den Fall von zwei Substanzen, z. B. Wasser und (nicht-flüchtig vorausgesetztes) Salz. Die nachfolgenden Phasen sind dann möglich:

Die flüssige Lösung des Salzes im Wasser
Wasserdampf
Eis
Festes Salz.

Wir setzen somit voraus, daß nicht nur die Dampfphase, sondern auch die feste Phase nur eine der beiden Substanzen enthält. Es wird also keine feste Lösung (oder Mischkristalle) gebildet.

In diesem Falle gibt es nicht zwei Variabeln, sondern drei, nämlich p, T und die „Zusammensetzung“ x der flüssigen Phase. (Die Werte von v sind immer wieder bestimmt durch die bezüglichen Zustandsgleichungen; diejenige in der flüssigen Lösung hat jetzt die Gestalt $\varphi(p, T, x, v) = 0$).

a) Bei einer Phase, z. B. die flüssige Lösung allein (die anderen Phasen enthalten nur eine Substanz, und gehören somit dem in § 7 behandelten Falle an), wo keine einzige Gleichgewichtsbeziehung zwischen den molekularen Potentialen existiert, können die Veränderlichen alle drei beliebig angenommen werden. Man kann z. B. eine Lösung von einer beliebigen Zusammensetzung unter einem beliebigen Drucke bei einer beliebigen Temperatur haben. Die Anzahl der Freiheiten ist folglich drei.

b) Bei zwei Phasen, z. B.

Lösung—Dampf; Lösung—Eis; Lösung—festes Salz,

wird infolge einer Gleichgewichtsbeziehung zwischen den molekularen Potentialen eine Beziehung $F(p, T, x) = 0$ bestehen, wodurch immer eine der drei Variabeln an die beiden anderen gebunden ist. Es gibt hier somit nur zwei Freiheiten.

Nehmen wir erstens als Beispiel Lösung—Dampf, so muß das molekulare Potential des Wassers in der Lösung $\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1}$ dem molekularen Potential des Wasserdampfes μ'_1 gleich. sein, und es wird somit $p = f(T, x)$ werden, oder $T = \varphi(p, x)$. Der Dampfdruck ist folglich nicht mehr, wie bei einer Substanz, eine Funktion von der Temperatur allein, sondern derselbe hängt auch von der Zusammensetzung der Lösung ab. Nähere Berechnung (wir kommen hierauf später zurück) lehrt, daß im allgemeinen der Dampfdruck durch nicht-flüchtige gelöste Körper erniedrigt wird. Ebenso wird die Siedetemperatur von p und x abhängig seiu. Man weiß, daß diese Temperatur gerade umgekehrt erhöht wird, wenn eine nicht-flüchtige Substanz in Wasser gelöst wird.

Im zweiten Falle: Lösung—Eis wird das molekulare Potential des Wassers in der Lösung μ_1 dem molekularen Potential des Eises μ''_1 gleich sein müssen, und man findet folglich wiederum eine Beziehung, z. B. $T = \varphi(p, x)$, durch welche die Schmelz- oder Gefriertemperatur mit p und x in Beziehung gebracht wird. Nähere Betrachtung lehrt, daß diese Temperatur im allgemeinen erniedrigt werden wird.

Hat man schließlich drittens: Lösung—Salz, so muß jetzt das molekulare Potential des Salzes in der Lösung $\mu_2 = \frac{\partial Z}{\partial n_2}$ dem des festen Salzes μ''_2 gleich sein, und es ergibt diese Gleichgewichtsbeziehung z. B. x als Funktion von p und T, d. h. bei einem gegebenen Drucke (z. B. dem der Atmosphäre) ist die Zusammensetzung der „gesättigten“ Salzlösung (denn dann ist das feste Salz mit der Lösung im Gleichgewicht) eine Funktion der Temperatur. Daß x auch eine Funktion des Druckes ist, wird dadurch bestätigt, daß, wenn wir diesen Druck erheblich erhöhen, der Wert von x eine (sei es auch geringe) Änderung erleiden wird.

Es bedarf gewiß keiner Betonung, warum die Kombination Dampf—Eis nicht in Betracht gezogen ist. Denn hier gibt es nicht zwei Substanzen, sondern nur eine Substanz, und dieses ist im § 7 schon erörtert.

Und warum die Kombinationen Dampf—Salz, Eis—Salz hier nicht in Betracht kommen, ist gleichfalls einleuchtend, denn hier ist kein Gleichgewicht möglich, weil wir es jedesmal mit verschiedenen Substanzen zu tun haben, so daß z. B. Dampf—Salz ganz das nämliche ist als Dampf allein oder Salz allein. Hier gibt es nämlich (da wir das Salz als nicht-flüchtig voraussetzten) nicht zwei koëxistierende Phasen, sondern einfach zwei Phasen unabhängig nebeneinander, also tatsächlich nur eine Phase.

c) Bei drei Phasen haben wir die folgenden Möglichkeiten: Lösung—Dampf—Eis; Lösung—Dampf—Salz; Lösung—Eis—Salz. Daß und warum Dampf—Eis—Salz nicht in Betracht kommt, wird bald eingesehen werden.

Zufolge zweier Gleichheitsbedingungen zwischen den molekularen Potentialen wird es jetzt zwei Beziehungen $F(p, T, x)$ geben, wodurch von den drei Veränderlichen nur eine unabhängige Veränderliche überbleibt. Die beiden anderen sind dann vollkommen bestimmt. Die Anzahl der Freiheiten ist somit schon zu einer herabgesunken.

Im ersten Falle: Lösung—Dampf—Eis wird man haben $\mu_1 = \mu_1' = \mu_1''$, wenn μ_1 das molekulare Potential des Wassers in der Lösung ist. Unabhängige Veränderliche ist z. B. x, die Zusammensetzung der Lösung. T (Gefrierpunkt) und p (Dampfdruck) sind dann durch die beiden genannten Beziehungen vollständig bestimmt.

Im zweiten Falle: Lösung—Dampf—Salz gilt $\mu_1 = \mu_1'$; $\mu_2 = \mu_2''$, wo μ_2 jetzt das molekulare Potential des Salzes in der Lösung ist. Nimmt man T als unabhängige Veränderliche an, so sind also bei einer beliebig gegebenen Temperatur der Dampfdruck und die Zusammensetzung x der (gesättigten) Lösung vollkommen bestimmt.

Drittens wird bei Lösung—Eis—Salz gelten $\mu_1 = \mu_1''$ $\mu_2 = \mu_2''$. Hier kann p als unabhängige Variabele angenommen werden. Bei einem gegebenen (äußeren) Drucke, z. B. dem der Atmosphäre, werden T (Gefrierpunkt) und x (die Zusammensetzung der gesättigten Lösung) bestimmt sein. Man nennt diesen

Punkt T, x den „eutektischen" Punkt, und wir sehen also, daß dieser — sei es selbstverständlich nur in sehr geringem Maße — abhängig ist vom Drucke.

d) Schließlich können vier Phasen nebeneinander koëxistieren. Durch drei Beziehungen sind alsdann alle drei Veränderlichen vollkommen bestimmt, und die Anzahl der Freiheiten ist somit Null. Und bei fünf und mehr Phasen (wenn z. B. das feste Salz in mehreren Modifikationen vorkommen möchte) würden eine oder mehrere Phasen nicht mit den vier anderen im Gleichgewicht sein können, und folglich wiederum verschwinden müssen.

Hat man nun Lösung–Dampf–Eis–Salz, so unterscheidet sich dieses Gleichgewicht nur darin vom letzten unter c) behandelten Beispiel, daß jetzt auch der Druck nicht mehr beliebig ist, sondern gleich dem (durch die Gleichgewichtsbedingungen bestimmten) Dampfdruck. Man hat alsdann mit dem „eigentlichen" eutektischen Punkte zu tun, welcher bei Wasser und Kochsalz bei — 21° C liegt, bei Wasser und Kaliumchlorid bei — 11°, bei Wasser und Kaliumnitrat bei — 3° C, usw. Dampfdruck und „eutektische" Zusammensetzung sind dann jedesmal bestimmt.

Resumieren wir das Obenstehende, so kann man sagen, daß die Anzahl der Freiheiten im Falle von zwei Substanzen durch die Formel

$$\underline{F = 4 - r}$$

angegeben wird.

Daß dieses gleichfalls der Fall bleibt, wenn auch die gelöste Substanz flüchtig ist, so daß die Dampfphase die beiden „Komponenten" enthält, oder wenn die beiden Komponenten eine feste Lösung (Mischkristalle) bilden, oder wenn die flüssige Phase aus zwei Schichten besteht — dieses werden wir in unserem dritten Vortrage zeigen.

19. Mai 1905.

III. Vortrag.

---

9. Daß bei zwei Substanzen die oben hergeleitete Formel $F = 4 - r$ in allen denkbaren Fällen gültig bleibt, ist leicht einzusehen.

a) Enthält der Dampf die beiden Komponenten, so bekommt man einfach eine weitere Beziehung hinzu, nämlich die Gleichheit der Potentiale der gelösten Substanz in der Lösung und im Dampf — aber auch eine weitere Veränderliche, nämlich die Zusammensetzung x' der Dampfphase. F bleibt also $= 4 - r$.

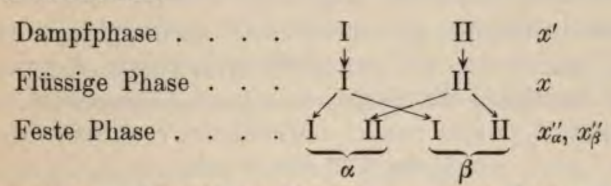
b) Dasselbe ist der Fall bei Mischkristallen. Alsdann kommt die Beziehung der Gleichheit der Potentiale von einer der beiden Komponenten in der flüssigen und in der festen Phase hinzu (bis jetzt hatten wir in der festen Phase entweder nur die eine Komponente oder allein die andere, aber nicht beide zugleich), aber wiederum auch eine neue Variabele, nämlich die Zusammensetzung x'' der festen Phase. Wir haben folglich auch hier $F = 4 - r$.

Wenn neben der flüssigen Phase zwei gemischte feste Phasen von verschiedener Zusammensetzung vorkommen, wie beim eutektischen Punkte, so kommen statt einer zwei neue Beziehungen hinzu (wenn wir nämlich die zweite feste Phase, ursprünglich aus nur einer der beiden Komponenten bestehend, als schon vorhanden annehmen), aber auch zwei neue Veränderliche x''_α und x''_β, und wiederum bleibt $F = 4 - r$.

Ist z. B. im letzteren Falle $r = 3$ (flüssige Phase und zwei feste Phasen), so ist $F = 1$. Der Druck ist dann nämlich noch ei, während die Temperatur (die „eutektische“ Temperatur) und

die drei Zusammensetzungen x, x''_α und x''_β vollkommen bestimmt sind. Gibt es noch eine vierte Phase dazu, nämlich die Dampfphase, so ist die Anzahl der Freiheiten $= 0$; mit anderen Worten, alsdann ist auch der Druck (nämlich der Dampfdruck) bestimmt. Wäre der Dampf gleichfalls gemischt, so würde auch die Veränderliche x' vollkommen bestimmt sein.

Wir werden dieses letztere Gleichgewicht noch etwas eingehender betrachten.



Die verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen sind hier:

$$\mu_1 = \mu'_1; \quad \mu_2 = \mu'_2 \text{ (Flüssigkeit} \longleftrightarrow \text{Dampf);}$$
$$\mu_1 = (\mu''_1)_\alpha; \quad \mu_2 = (\mu''_2)_\alpha \text{ (Flüssigkeit} \longleftrightarrow \text{festes } \alpha);$$
$$\mu_1 = (\mu''_1)_\beta; \quad \mu_2 = (\mu''_2)_\beta \text{ (Flüssigkeit} \longleftrightarrow \text{festes } \beta).$$

Folglich sechs Beziehungen. Aber die Anzahl der Veränderlichen ist ebenfalls sechs, nämlich T, p, x, x', x''_α und x''_β. Dieselben sind somit vollständig bestimmt.

c) Die Flüssigkeit spaltet sich in zwei Schichten von verschiedener Zusammensetzung α und β (Wasser und Äther, usw.).

Es kommen alsdann zwei neue Beziehungen hinzu, nämlich $(\mu_1)_\alpha = (\mu_1)_\beta$ und $(\mu_2)_\alpha = (\mu_2)_\beta$, aber nur eine neue Variabele, nämlich x_β. Die Anzahl der Freiheiten nimmt also um eine ab. Aber dabei bleibt doch $F = 4 - r$, denn die Anzahl der Phasen ist um eine vermehrt, so daß auch die Differenz $4 - r$ um eine Einheit geringer wird.

d) Es können sich ein oder mehrere feste Hydrate bilden, wenn nämlich das Wasser eine der beiden Komponenten ist.

Für jedes feste Hydrat, welches sich aus der Lösung ausscheiden kann, hat man eine neue Beziehung. Ist z. B. die Zusammensetzung des Hydrats $A_n B$, und sein molekulares Potential $\mu''_{A_n B}$, so hat man, wenn vorausgesetzt wird, daß das feste Hydrat

mit den beiden einzelnen Komponenten in der flüssigen Lösung im Gleichgewicht ist:

$$\mu''_{A_n B} = n \mu_1 + \mu_2.$$

Folglich eine neue Beziehung, welcher keine neue Veränderliche gegenübersteht. Dadurch wird F um eine Einheit vermindert, aber da r wiederum um eine zugenommen hat, so bleibt $F = 4 - r$. Und dieses gilt für jedes Hydrat, welches sich bilden kann.

Setzt man voraus, daß auch in der flüssigen Phase das Hydrat als solches vorhanden ist, so hat man wiederum eine neue Beziehung, nämlich die, welche nach der Gleichung $A_n B \rightleftarrows n A + B$ mit der Zersetzung des Hydrats in seine Komponenten korrespondiert, also:

$$\mu_{A_n B} = n \mu_1 + \mu_2.$$

Aber jetzt kommt wiederum eine neue Variabele hinzu, nämlich die Hydratmenge in der flüssigen Lösung, so daß auch jetzt die Beziehung $F = 4 - r$ ungeändert bleibt.

Nehmen wir als Beispiel $HClO_4$, von welchem die Hydrate $HClO_4$.aq., $HClO_4$.2 aq. und $HClO_4$.3 aq. bekannt sind. Betrachten wir dabei nur die flüssige Phase, und setzen wir voraus, daß alle Hydrate darin vorhanden seien, so haben wir in dieser Flüssigkeit die nachfolgenden möglichen Reaktionen:

$$\left.\begin{array}{l} HClO_4 . aq. \rightleftarrows HClO_4 + H_2O \\ HClO_4 . 2\,aq. \rightleftarrows HClO_4 + 2\,H_2O \\ HClO_4 . 3\,aq. \rightleftarrows HClO_4 + 3\,H_2O \end{array}\right\}, \quad \ldots \ldots (1)$$

mit welchen korrespondieren die Gleichgewichtsbeziehungen

$$\mu_{AB} = \mu_2 + \mu_1; \quad \mu_{A_2 B} = \mu_2 + 2\mu_1; \quad \mu_{A_3 B} = \mu_2 + 3\mu_1 \quad . (2)$$

Aus diesen drei Beziehungen können sodann bei gegebenem T, p und x [wo x die totale (Brutto-)Menge $HClO_4$ ist, z. B. auf $1\,H_2O$] die drei Hydratmengen bestimmt werden. Nimmt man an, daß auf $1\,H_2O$ netto vorhanden ist $y\,HClO_4$, $p\,HClO_4$.aq., $q\,HClO_4$.2 aq., $r\,HClO_4$.3 aq., so hat man nämlich noch die Beziehung:

$$y + p + q + r = x\,(1 + p + 2q + 3r),$$

so daß die vier Unbekannten y, p, q und r aus vier Beziehungen berechnet werden können.

Sind nun die (fiktiven) Dissoziationsgrade der verschiedenen Hydrate α, β und γ, so hat man, wenn man sich denkt, daß eigentlich in der Flüssigkeit auf $1\,H_2O$ ursprünglich vorhanden waren

$Y\,HClO_4$, $P\,HClO_4\,.\,aq.$, $Q\,HClO_4\,.\,2\,aq.$ und $R\,HClO_4\,.\,3\,aq.$,

die fünf Beziehungen:

$$P(1-\alpha)=Np;\quad Q(1-\beta)=Nq;\quad R(1-\gamma)=Nr;$$
$$Y+P\alpha+Q\beta+R\gamma=Ny;\quad 1+P\alpha+2\,Q\beta+3\,R\gamma=N,$$

wodurch die acht Unbekannten Y, P, Q, R, N, α, β und γ nicht in den oben gefundenen Werten von y, p, q und r ausgedrückt werden können, weil es drei Beziehungen zu wenig gibt. Hieraus geht hervor, daß man in allen dergleichen Fällen von den verschiedenen fiktiven Veränderlichen immer drei (z. B. die Dissoziationsgrade) ganz beliebig annehmen kann, wodurch jedesmal andere Werte für die anderen Veränderlichen gefunden werden.

Hat man z. B. in unserem Falle netto:

$$50\,H_2O,\ 6\,HClO_4,\ 3\,HClO_4\,.\,aq.,\ 2\,HClO_4\,.\,2\,aq.,$$

wenn wir der Einfachheit halber nur zwei Hydrate betrachten, so hat man brutto:

$$57\,H_2O+11\,HClO_4.$$

Und nun kann man sich die Verteilung z. B. folgenderweise denken:

$47\,H_2O$	$4\,HClO_4$	$4\,HClO_4\,.\,aq.$		$3\,HClO_4\,.\,2\,aq.$	
		$3\,HClO_4\,.\,aq.$	$1\,HClO_4$ $1\,H_2O$	$2\,HClO_4\,.\,2\,aq.$	$1\,HClO_4$, $2\,H_2O$

so daß folglich $Y=4$, $P=4$, $Q=3$, $\alpha={}^1/_4$, $\beta={}^1/_3$ ist (bezogen auf $47\,H_2O$).

Aber auch z. B. [$Y=2$, $P=5$, $Q=4$, $\alpha={}^2/_5$, $\beta={}^1/_2$ (bezogen auf $44\,H_2O$)]:

$44\,H_2O$	$2\,HClO_4$	$5\,HClO_4\,.\,aq.$		$4\,HClO_4\,.\,2\,aq.$	
		$3\,HClO_4\,.\,aq.$	$2\,HClO_4$ $2\,H_2O$	$2\,HClO_4\,.\,2\,aq.$	$2\,HClO_4$, $4\,H_2O$

usw. usw., wodurch immer brutto $57\,H_2O+11\,HClO_4$, oder netto $50\,H_2O+6\,HClO_4+3\,HClO_4\,.\,aq.+2\,HClO_4\,.\,2\,aq.$ entsteht.

Hieraus geht genügend der völlig fiktive Charakter der sogenannten „Dissoziationsgrade“ in dergleichen Fällen hervor,

die Doppelmoleküle durch $(H_2O)_2$. Wir überlassen dieses jedoch wiederum dem Leser.

Der Beweis der Gibbsschen Phasenregel ist noch nicht vollständig geliefert. Wir betrachteten nämlich noch nicht den Fall möglicher chemischer Reaktionen zwischen mehreren Komponenten.

Daß auch demungeachtet die Regel ungeändert bleibt, versteht sich. Denn für jede neue Gleichgewichtsbeziehung kommt wiederum eine neue Veränderliche (der Dissoziationsgrad von einem der beiden reagierenden Systeme) hinzu.

Hat man ein System, wie $CaCO_3$, welches sich in $CaO + CO_2$ spaltet, so kommt in jeder Phase nur eine Komponente vor: wir haben somit hier den Fall fehlender Komponenten, worüber wir schon oben geredet haben. Dadurch wird die Beziehung

$$\mu''_{CaCO_3} = \mu''_{CaO} + \mu'_{CO_2}$$

die einzige sein; die beiden ersten Potentiale beziehen sich bzw. auf die zwei festen Phasen, das dritte Potential auf die Dampfphase.

Als Komponenten des Systems muß man CaO und CO_2 annehmen, denn hieraus kann — ebenso wie ein Hydrat aus den Komponenten Salz und Wasser — das $CaCO_3$ aufgebaut werden. Die obenstehende Beziehung deckt sich nicht mit einer neuen Variabelen (Konzentration), so daß die Anzahl der Freiheiten um eine vermindert werden würde. Aber dieses kommt durch die Formel $F = n + 2 - r$ von selbst zum Ausdruck, weil zugleich eine neue Phase (das $CaCO_3$) auftritt, wodurch r um eine Einheit vermehrt wird. Man findet so für F den Wert $2 + 2 - 3 = 1$, und dieses stimmt, denn da T und p die einzigen Variabelen sind, so ist durch die genannte Beziehung p vollkommen bestimmt, wenn T (die einzige Freiheit) gegeben ist.

Hat man die Reaktion $NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$, so gilt als einzige Beziehung:

$$\mu_{NH_4Cl} = \mu'_{NH_3} + \mu'_{HCl}.$$

Hier ist $F = 2 + 2 - 2 = 2$. (2 Komponenten NH_3 und HCl, und 2 Phasen, eine feste und eine gasförmige.) Da die Dampf-

e gemischt ist, so sind die Veränderlichen jetzt T, p und x Zusammensetzung des Dampfes), und es wird, der soeben nnten Beziehung zufolge, p vollkommen bestimmt sein, wenn nd x gegeben sind. Die Gibbssche Formel gibt somit auch das richtige Resultat.

Und jetzt sind wir dem quantitativen Teile unserer achtungen genähert, dem wir ebenfalls drei Vorträge widmen en.

13. Juni 1905.

IV. Vortrag.

11. Fangen wir an, den Wert von $\mu = \frac{\partial Z}{\partial n}$ zu berechnen für eine der Komponenten eines Gemisches von idealen Gasen, d. h. von Gasen von so geringer Dichte, daß das Boylesche Gesetz anwendbar ist.

Da nach (6) von *I*, § 4

$$Z = S - TE + pV$$

ist, so müssen wir die innere Energie E und die Entropie S berechnen.

Für die totale innere Energie e_1 der ersten Komponente des Gasgemisches hat man nach einer bekannten Formel der Thermodynamik:

$$\underline{e_1 = k_1 T + (e_1)_0}, \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

wo k_1 die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bei unendlicher Verdünnung ist, und $(e_1)_0$ die sog. Energiekonstante der ersten Komponente. Hieraus ergibt sich, daß $(e_1)_0$ nichts anderes ist als die Energie beim absoluten Nullpunkte ($T = 0$), d. h. die reine potentielle Energie der Atome und Moleküle bei $T = 0$ (und bei unendlich großem Volumen, da wir ideale Gase vorausgesetzt haben). $k_1 T$ bezeichnet die kinetische Energie, d. h. die Bewegungsenergie der Moleküle und Atome bei der Temperatur T, vermehrt um die Zunahme der potentiellen Energie der Atome von $T = 0$ bis T (in k_1 enthalten).

Für das Gasgemisch, welches aus n_1 gr.-Mol. der ersten Komponente, n_2 gr.-Mol. der zweiten Komponente usw. besteht, hat man nun einfach:

$$\underline{E = \Sigma(n_1 e_1)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1a)$$

Die Entropie s_1 der ersten Komponente, einzeln betrachtet, ist offenbar gegeben durch:

$$ds_1 = \frac{dQ}{T} = \frac{de_1}{T} + \frac{p\,dv}{T},$$

weil nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik

$$dQ = de + p\,dv$$

ist. Man findet somit:

$$ds_1 = \frac{k_1 dT}{T} + \frac{R\,dv}{v},$$

da bei idealen Gasen (nach dem Boyleschen Gesetz) $\frac{p}{T}$ durch $\frac{R}{v}$ ersetzt werden kann. Integration gibt dann weiter:

$$\underline{s_1 = k_1 \log T + R \log v + (s_1)_0}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wo $(s_1)_0$ die sogenannte Entropiekonstante der ersten Komponente ist. R ist die bekannte Gaskonstante für 1 gr.-Mol. und v das molekulare Gasvolum.

Denkt man sich nun ein Gemisch von n_1 gr.-Mol. der ersten Komponente, n_2 gr.-Mol. der zweiten Komponente, usw., so ist offenbar für jede Komponente nach der Mischung:

$$s_1' = k_1 \log T + R \log \frac{V}{n_1} + (s_1)_0.$$

Wenn nämlich V das totale Volum $= (\Sigma n_1) v$ ist, so nehmen jetzt n_1 g-Mol. den Raum V ein, folglich 1 g-Mol. den Raum $\frac{V}{n_1}$, ebenso wie 1 g-Mol. vor der Mischung das Volum v einnahm.

Nun kann statt $\frac{V}{n_1}$ geschrieben werden:

$$\frac{V}{n_1} = \frac{V}{\Sigma n_1} \times \frac{\Sigma n_1}{n_1} = \frac{v}{c_1},$$

wenn

$$\frac{n_1}{\Sigma n_1} = c_1$$

gesetzt wird. c_1 ist folglich die molekulare „Konzentration" der ersten Komponente im Gasgemisch.

Wir erhalten somit:

$$s_1' = [k_1 \log T + R \log v + (s_1)_0] - R \log c_1,$$

d. h.

$$\underline{s_1' = s_1 - R \log c_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2\text{a})$$

Hieraus ergibt sich, daß **nach** der Vermischung die Entropie der betrachteten Komponente um die (positive) Größe $-R \log c_1$ vermehrt ist. Vermischt man z. B. 1 g-Mol. O_2 mit 1 g-Mol. N_2, so ist nach der Mischung die Entropie jeder der Komponenten um einen Betrag $-R \log {}^1/_2 = R \log 2$ erhöht worden.

Das ist das sogenannte Gibbssche Paradox.

Summieren wir nun die Entropie für alle Komponenten im Gasgemisch, so erhält man schließlich also nicht $S = \Sigma(n_1 s_1)$, sondern

$$\underline{S = \Sigma(n_1 s_1) - R \Sigma(n_1 \log c_1),} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2\text{b})$$

wo s_1, s_2 usw. durch (2) gegeben sind.

Substitution der gefundenen Werte von E und S in der ursprünglichen Gleichung für Z gibt sodann:

$$Z = \Sigma(n_1 e_1) - T \Sigma(n_1 s_1) + (\Sigma n_1) R T + R T \Sigma(n_1 \log c_1),$$

da $p V = p(\Sigma n_1) v = (\Sigma n_1) R T$ ist. Folglich wird das molekulare Potential der ersten Komponente (siehe S. 43):

$$\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1} = e_1 - T s_1 + R T + R T \log c_1.$$

Denn $\Sigma(n_1 e_1) = n_1 e_1 + n_2 e_2 + \ldots$, nach n_1 differenziert, gibt e_1 — da bei idealen Gasen e_1 nicht weiter von n_1 usw. abhängig ist. Ebenso gibt $\Sigma(n_1 s_1)$ nach Differenzierung s_1. Ferner liefert $(\Sigma n_1) R T = (n_1 + n_2 + \ldots) R T$ einfach $R T$. Schließlich findet man für $\frac{\partial}{\partial n_1} \Sigma(n_1 \log c_1)$, d. h. für

$$\frac{\partial}{\partial n_1}\left[n_1 \log \frac{n_1}{\Sigma n_1} + n_2 \log \frac{n_2}{\Sigma n_1} + \ldots\right] =$$

$$= \frac{\partial}{\partial n_1}[n_1 \log n_1 + n_2 \log n_2 + \ldots - (\Sigma n_1) \log \Sigma n_1]$$

einfach:

$$(1 + \log n_1) - (1 + \log \Sigma n_1) = \log \frac{n_1}{\Sigma n_1} = \log c_1.$$

Substituiert man jetzt für e_1 und s_1 ihre Werte aus (1) und (2), so findet man schließlich:

$$\mu_1 = k_1 T + (e_1)_0 - T[k_1 \log T + R \log v + (s_1)_0] + \\ + RT + RT \log c_1,$$

oder

$$\mu_1 = -k_1 T(\log T - 1) - RT(\log v - 1) + \\ + [(e_1)_0 - T(s_1)_0] + RT \log c_1 . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Und dieses ist der Ausdruck für das molekulare Potential der ersten Komponente in einem Gemische idealer Gase.

Wir wollen, mit Rücksicht auf die Anwendungen dieser Formel auf die Theorie der Gasdissoziation, die Glieder noch in einer etwas anderen Weise gruppieren, nämlich:

$$\mu_1 = (e_1)_0 + [k_1 + R - (s_1)_0 - R \log R]\,T - \\ - (k_1 + R)\,T \log T + RT \log p + RT \log c_1,$$

da für $RT \log v$ geschrieben werden kann $RT \log \frac{RT}{p} = RT \log R + + RT \log T - RT \log p$.

Bezeichnen wir den Koeffizienten $k_1 + R - (s_1)_0 - R \log R$, welcher wegen der darin enthaltenen unbekannten Größe $(s_1)_0$ nur versuchsweise bestimmt werden kann, durch α_1, so wird:

$$\mu_1 = [(e_1)_0 + \alpha_1 T - (k_1 + R)\,T \log T] + RT \log p + \\ + RT \log c_1,$$

oder

$$\mu_1 = f(T) + RT \log p + RT \log c_1, \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

woraus sich ergibt, daß μ_1 eine ziemlich verwickelte Funktion der Temperatur ist, eine sehr einfache Funktion des Druckes und eine ebenfalls einfache Funktion der Konzentration.

Man kann auch schreiben:

$$\mu_1 = \mu_1' + RT \log c_1, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3b)$$

wo somit das Glied μ_1' nicht mehr von den Konzentrationen c_1, c_2 usw. im Gasgemisch abhängig ist.

Wir werden sehen, daß dieses — bei idealen Gasen streng gültig — auch annähernd für flüssige oder feste Gemische gilt, wenn eine der Komponenten in sehr geringer Menge vorhanden ist (sogenannte verdünnte Lösungen).

12. Im II. Vortrag fanden wir die allgemeine Gleichgewichtsbedingung

$$\underline{\Sigma(\nu_1 \mu_1) = 0.}$$

Dieselbe wollen wir jetzt — da wir die Werte von μ_1, μ_2 usw. kennen — auf Gemische von idealen Gasen, welche einer chemischen Reaktion zufolge miteinander im Gleichgewicht sind, anwenden.

Substitution der in (3a) gefundenen Werte von μ_1, μ_2 usw. ergibt sofort:

$$\Sigma[\nu_1 (e_1)_0] + \Sigma(\nu_1 \alpha_1) T - [\Sigma(\nu_1 k_1) + (\Sigma \nu_1) R] T \log T + \\ + (\Sigma \nu_1) R T \log p + R T \Sigma(\nu_1 \log c_1) = 0,$$

oder nach Dividierung durch RT:

$$\Sigma(\nu_1 \log c_1) = - \frac{\Sigma[\nu_1 (e_1)_0]}{RT} - \frac{\Sigma(\nu_1 \alpha_1)}{R} + \\ + \left[\frac{\Sigma(\nu_1 k_1)}{R} + \Sigma \nu_1\right] \log T - (\Sigma \nu_1) \log p.$$

Setzt man hierin:

$$\Sigma[\nu_1 (e_1)_0] = q_0; \quad - \frac{\Sigma(\nu_1 \alpha_1)}{R} = \log a; \quad \frac{\Sigma(\nu_1 k_1)}{R} = b; \\ \Sigma \nu_1 = \Theta,$$

so wird:

$$\Sigma(\nu_1 \log c_1) = - \frac{q_0}{RT} + \log a + (b + \Theta) \log T - \Theta \log p,$$

folglich:

$$\underline{\Pi c_1^{\nu_1} = a T^{b+\Theta} e^{-\frac{q_0}{RT}} p^{-\Theta}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

die bekannte Gibbssche Formel für die Gasdissoziation.

Das Zeichen Π bezeichnet ein Produkt, so daß $\Pi c_1^{\nu_1} = c_1^{\nu_1} \times c_2^{\nu_2} \times \ldots$ ist.

q_0 ist nichts anderes als die Änderung der potentiellen Energie pro g-Mol. infolge der Reaktion. Denn $q_0 = \Sigma[\nu_1 (e_1)_0] = \nu_1 (e_1)_0 + \nu_2 (e_2)_0 + \ldots$ ist z. B. bei der Reaktion $J_2 \rightleftarrows 2J = -(e_1)_0 + 2(e_2)_0$, und dieses ist die Änderung der potentiellen Energie, wenn 1 g-Mol. J_2 verschwindet und 2 g-Mol. J dafür an die Stelle treten. Die Größe q_0 ist ein Teil der Veränderung der totalen inneren Energie $\Sigma(\nu_1 e_1)$, oder von der inneren Reaktionswärme q. [Dieselbe ist nämlich nach (1) $= q_0 + \Sigma(\nu_1 k_1) T$].

Aus der Formel (4) ist viel zu lernen, und wir wollen jetzt — nach den vorhergehenden, für den Leser etwas ermüdenden, aber doch notwendigen Berechnungen — dazu übergehen, diese äußerst wichtige Beziehung näher zu betrachten.

Während das Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz einfach angibt:

$$\Pi c_1^{\nu_1} = K,$$

wo K die sogenannte Reaktionskonstante bezeichnet — von welcher „Konstante" bei Gemischen von idealen Gasen nur bekannt ist, daß dieselbe im allgemeinen eine Funktion ist von Temperatur und Druck — gibt die Formel von Gibbs, welche nur mittels des thermodynamischen Potentials hergeleitet werden kann, genau an, in welcher Weise diese Größe K von T und p abhängig ist[1]).

An erster Stelle lehrt dieselbe uns, daß für alle Reaktionen, wo $\Theta = \Sigma \nu_1 = 0$ ist, also bei denjenigen Reaktionen, wo die Anzahl der Moleküle vor und nach der Reaktion die nämliche geblieben ist, der Dissoziationsgrad unabhängig ist vom äußeren Druck.

Alsdann ist nämlich $p^{-\Theta} = p^0 = 1$, und es verschwindet p aus der Formel.

Bestimmen wir jetzt die Grenzwerte, welche das zweite Glied von (4) im allgemeinen annimmt für $T = 0$ und $T = \infty$, und ebenso für $p = 0$ und $p = \infty$. Setzen wir dabei voraus, daß die Reaktion immer in der Richtung betrachtet wird, in welcher b, somit $\Sigma(\nu_1 k_1)$, positiv ist. In diesem Falle werden die ursprüng-

---

[1]) Nernst ist kürzlich (Nachrichten der k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 1906: Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen) ebenfalls zu der Entdeckung gekommen, daß $log\, K$ durch eine Formel von der Gestalt $-\frac{q_0}{RT} + A + B\, log\, T$ (bei konstantem Druck) dargestellt werden kann. Aber das war schon seit 1878 (Gibbs) bekannt, und unter anderem von mir schon im Jahre 1892 (Zeitschr. f. phys. Chem. 10, S. 245 ff.) ausführlich erörtert; auch wurde daselbst von mir bewiesen, daß der nämliche Ausdruck auch für flüssige und feste Systeme gültig ist. (Siehe auch Vortrag V, und Lehrbuch der math. Chemie, 1901, S. 11 ff. Weiter die bekannten Arbeiten von Max Bodenstein.)

12. Im II. Vortrag fanden wir die allgemeine Gleichgewichtsbedingung

$$\Sigma(\nu_1 \mu_1) = 0.$$

Dieselbe wollen wir jetzt — da wir die Werte von μ_1, μ_2 usw. kennen — auf Gemische von idealen Gasen, welche einer chemischen Reaktion zufolge miteinander im Gleichgewicht sind, anwenden.

Substitution der in (3a) gefundenen Werte von μ_1, μ_2 usw. ergibt sofort:

$$\Sigma[\nu_1 (e_1)_0] + \Sigma(\nu_1 \alpha_1) T - [\Sigma(\nu_1 k_1) + (\Sigma \nu_1) R]\, T \log T + \\ + (\Sigma \nu_1) R\, T \log p + R T \Sigma(\nu_1 \log c_1) = 0,$$

oder nach Dividierung durch RT:

$$\Sigma(\nu_1 \log c_1) = -\frac{\Sigma[\nu_1 (e_1)_0]}{RT} - \frac{\Sigma(\nu_1 \alpha_1)}{R} + \\ + \left[\frac{\Sigma(\nu_1 k_1)}{R} + \Sigma \nu_1\right] \log T - (\Sigma \nu_1) \log p.$$

Setzt man hierin:

$$\Sigma[\nu_1 (e_1)_0] = q_0; \quad -\frac{\Sigma(\nu_1 \alpha_1)}{R} = \log a; \quad \frac{\Sigma(\nu_1 k_1)}{R} = b; \\ \Sigma \nu_1 = \Theta,$$

so wird:

$$\Sigma(\nu_1 \log c_1) = -\frac{q_0}{RT} + \log a + (b + \Theta) \log T - \Theta \log p,$$

folglich:

$$\Pi c_1^{\nu_1} = a\, T^{b + \Theta}\, e^{-\frac{q_0}{RT}}\, p^{-\Theta}, \quad \dots\dots \quad (4)$$

die bekannte **Gibbssche Formel für die Gasdissoziation.**

Das Zeichen Π bezeichnet ein Produkt, so daß $\Pi c_1^{\nu_1} = c_1^{\nu_1} \times c_2^{\nu_2} \times \dots$ ist.

q_0 ist nichts anderes als die Änderung der potentiellen Energie pro g-Mol. infolge der Reaktion. Denn $q_0 = \Sigma[\nu_1 (e_1)_0] = \nu_1 (e_1)_0 - \nu_2 (e_2)_0 - \dots$ ist z. B. bei der Reaktion $J_2 \rightleftarrows 2J = -(e_1)_0 - 2(e_2)_0$, und dieses ist die Änderung der potentiellen Energie, wenn 1 g-Mol. J_2 verschwindet und 2 g-Mol. J dafür an die Stelle treten. Die Größe q_0 ist ein Teil der Veränderung der totalen inneren Energie $\Sigma(\nu_1 e_1)$, oder von der inneren Reaktionswärme q. [Dieselbe ist nämlich nach (1) $= q_0 - \Sigma(\nu_1 k_1) T$].

13. a) Betrachten wir nun erst den Fall, daß $\theta = 0$ ist. Dieses kommt z. B. vor bei der Reaktion

$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2,$$

oder

$$HJ \rightleftarrows {}^1/_2 H_2 + {}^1/_2 J_2.$$

Hier geben nämlich zwei Moleküle wiederum zwei Moleküle. Aber in diesem speziellen Falle ist auch $b = 0$, denn aus zwei zweiatomigen Molekülen entstehen auch wieder zwei zweiatomige, so daß die Wärmekapazität pro g-Äqu. unverändert bleiben wird. Die Größe k_1 ist nämlich für ein zweiatomiges Molekül $= 5$, so daß $\Sigma(\nu_1 k_1)$ hier $= -2 \times 5 + 5 + 5 = 0$ ist, und somit auch $b = 0$. Die Gleichung (4) vereinfacht sich also zu

$$\Pi c_1^{\nu_1} = a e^{-\frac{q_0}{RT}},$$

woraus hervorgeht, erstens, daß die Reaktion vollkommen unabhängig ist vom Druck, und zweitens, daß bei Temperaturerhöhung das zweite Glied wegen des Verschwindens des Faktors $T^{b+\theta}$ nicht mehr ∞, sondern einem endlichen Grenzwert, nämlich a sich nähert.

Wenn die Temperatur auch noch so hoch hinaufgetrieben wird, so wird doch theoretisch eine vollständige Dissoziation des HJ niemals möglich sein.

Aus den Versuchen von Lemoine kann leicht berechnet werden, daß immer noch ungefähr 30 Proz. HJ unzersetzt bleiben, denn aus zwei Beobachtungen können die Werte der beiden Konstanten a und q_0 bestimmt werden, und dann berechnet man für den Grenzwert des Zersetzungsgrades x, welcher mit dem gefundenen Werte von a korrespondiert, ungefähr 0,7.

In unserem Falle ist nämlich

$$c_1 = \frac{1-x}{1} = 1 - x; \quad c_2 = c_3 = \frac{{}^1/_2 x}{1} = {}^1/_2 x,$$

HJ		
HJ	H_2	J_2
$1-x$	$^1/_2 x$	$^1/_2 x$

denn jede x Mol. HJ, welche verschwinden, werden durch $^1/_2 x$ Mol. H_2 und $^1/_2 x$ Mol. J_2 ersetzt, so daß die totale Anzahl Moleküle $= 1$ bleibt, wenn die ursprüngliche Anzahl $= 1$ gesetzt wird.

Folglich wird, da nach der Reaktionsgleichung $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = \nu_3 = {}^1/_2$ ist:

$$(1-x)^{-1}(\tfrac{1}{2}x)^{1/2}(\tfrac{1}{2}x)^{1/2} = a e^{-\frac{q_0}{RT}},$$

d. h.

$$\frac{x}{1-x} = 2 a e^{-\frac{q_0}{RT}},$$

wo q_0 sich auf die Dissoziation von 1 g-Mol. HJ in $\tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}J_2$ bezieht.

Sind nun für eine Reihe von Temperaturen die zugehörigen Werte von x durch die Beobachtung bekannt, so berechnet man, wie gesagt, aus zwei Beobachtungen a und q_0. Für a findet man in dieser Weise 1,23, womit bei $T = \infty$, wo $e^{-\frac{q_0}{RT}} = 1$ ist, der Wert $x = 0,7$ korrespondiert.

Einen höheren Wert als 0,7 kann demnach der Dissoziationsgrad des HJ nicht erreichen.

Nun muß man dieses nicht unrichtig auffassen, und sich einbilden, daß in Wirklichkeit das HJ bei unbegrenzter Temperaturerhöhung nicht zu zersetzen sei. Wir haben nämlich bei unserer obigen Betrachtung die bei höheren Temperaturen eintretende Dissoziation des J_2 (und auch des H_2) unberücksicht gelassen. Tritt auch diese in merklicher Intensität auf, so ändert sich natürlich alles, und es wird das System bei weiterer Temperaturerhöhung schließlich vollständig in 2H und 2J, d. h. in die einzelnen Atome zerfallen, wie es freilich schließlich bei jedem System der Fall ist. (Siehe die Bemerkung auf S. 80.)

Selbstverständlich ist nur angenommen: solange man die Zersetzungsprodukte praktisch als H_2 und J_2 betrachten kann, solange wird bei weiterer Erhöhung der Temperatur der Zersetzungsgrad des HJ 70 Proz. nicht übersteigen können.

b) Untersuchen wir zweitens: was (4) wird bei Reaktionen wie

$$O_2 \rightleftarrows 2O; \quad J_2 \rightleftarrows 2J; \quad N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2;$$
$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2; \quad C_5H_{10}.HBr \rightleftarrows C_5H_{10} + HBr; \text{ usw.}$$

Hier ist überall $\theta = 1$, aus einem Molekül entstehen zwei andere. Nehmen wir das Beispiel J_2, so ist jetzt $\Sigma n_1 = (1-x) + 2x = 1 + x$, und man hat:

$$\begin{array}{ccc} & J_2 & \\ J_2 & & 2J \\ 1-x & & 2x \end{array} \qquad c_1 = \frac{1-x}{1+x}; \qquad c_2 = \frac{2x}{1+x},$$

und folglich:

$$\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2 : \frac{1-x}{1+x} = a\,T^{3/2} e^{-\frac{q_0}{RT}} p^{-1}.$$

Denn $b = \frac{\Sigma(\nu_1 k_1)}{R} = \frac{-1 \times 5 + 2 \times 3}{2} = 1/2$, ungefähr, da die Wärmekapazität des J bei unendlich großem Volum als einatomiges Molekül 3 g-Kal. beträgt, und R in g-Kal. ausgedrückt $= 2$ ist.

Die Gleichung

$$\frac{x^2}{1-x^2} = 1/4\, a\,T^{3/2} e^{-\frac{q_0}{RT}} p^{-1}$$

gibt nun die Dissoziation des J_2 vollkommen wieder — und das bei jeder Temperatur und bei jedem Druck — solange das Gasgemisch nämlich als ideal betrachtet werden kann.

Der Exponent von T wird im allgemeinen jedesmal ein anderer sein, da $\Sigma(\nu_1 k_1)$ von der Anzahl der Atome in den Molekülen der reagierenden Gase abhängig ist. Da k für ein mehr als zweiatomiges Gas nicht mehr mit Sicherheit theoretisch angegeben werden kann, so wird man klug handeln, den in Rede stehenden Exponenten, nämlich $b + \theta$, $= \beta$ zu setzen, und auch β ebenso wie a und q_0 durch Beobachtungen zu bestimmen. Drei Beobachtungen sind alsdann dafür erforderlich.

c) Schließlich werden wir noch das Beispiel von

$$2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2,$$

oder

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + 1/2\,O_2$$

behandeln. In diesem Falle ist $\theta = 1/2$ und $b = \frac{-1 \times 6 + 1^1/_2 \times 5}{2}$ $= 3/4$ ungefähr. Für Σn_1 findet man $(1-x) + x + 1/2\,x =$ $= 1 + 1/2\,x$, folglich ist

$$\begin{array}{ccc} & H_2O & \\ H_2O & H_2 & O_2 \\ 1-x & x & 1/2\,x \end{array} \qquad c_1 = \frac{1-x}{1+1/2\,x}; \qquad c_2 = \frac{x}{1+1/2\,x};$$

$$c_3 = \frac{1/2\,x}{1+1/2\,x},$$

und man hat:

(5c) und (6c) liefert, wenn das zweite Glied nach T und p differenziert wird.

Da nämlich

$$log\,K = log\,a + (b + \theta) log\,T - \frac{q_0}{RT} - \theta\, log\,p$$

ist, so wird:

$$\frac{\partial\, log\,K}{\partial T} = \frac{b+\theta}{T} + \frac{q_0}{RT^2} = \frac{q_0 + RT(b+\theta)}{RT^2}.$$

Nun ist $RTb = \Sigma(\nu_1 k_1) . T$, und $RT\theta = (\Sigma \nu_1) RT = (\Sigma \nu_1) pv$, folglich wird

$$\frac{\partial\, log\,K}{\partial T} = \frac{[q_0 + T\Sigma(\nu_1 k_1)] + p.(\Sigma \nu_1) v}{RT^2}\text{ [1]}.$$

Hier ist nach (1) $q_0 + T\Sigma(\nu_1 k_1) = \Sigma[\nu_1 (e_1)_0] + T\Sigma(\nu_1 k_1)$ nichts anderes als die totale innere Reaktionswärme $\Sigma(\nu_1 e_1) = q$, während $p.(\Sigma \nu_1) v = p \varDelta V$ die äußere Arbeit angibt. Man findet folglich:

$$\frac{\partial\, log\,K}{\partial T} = \frac{q + p\varDelta V}{RT^2} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Bemerkung: Da $q = q_0 + \Sigma(\nu_1 k_1) . T$ ist, so ersehen wir, daß sowohl für positive wie für negative Werte von q_0 die innere Reaktionswärme q bei genügend hohen Werten von T stets positiv ausfallen wird. Denn die Richtung der Reaktion wurde so gewählt, daß $\Sigma(\nu_1 k_1)$ positiv ist (siehe S. 69).

Ist somit bei den gewöhnlichen Temperaturen q negativ, wie z. B. bei der Reaktion

$$2\,O_3 \rightleftarrows 3\,O_2,$$

wobei Wärme frei wird, so wird der negative Wert von q_0 überwiegen. Aber bei höheren Temperaturen wird schließlich das positive Glied $\Sigma(\nu_1 k_1) . T$ überwiegen, so daß q positiv wird.

Jede exothermische Dissoziation muß also bei genügend hoher Temperatur eine endothermische werden (siehe auch S. 70).

---

[1]) Nernst berechnet hieraus $log\,K$ zurück, und kommt dann selbstverständlich zu einer schon seit 1878 bekannten Formel für $log\,K$. Siehe die Fußnote auf S. 69. Daß q immer ein Glied $T\Sigma(\nu_1 k_1)$ enthält (siehe van 't Hoff, Boltzmann-Festschrift) ist ebenfalls selbstverständlich.

Weiter geht aus obenstehendem Ausdruck für *log K* hervor:

$$\frac{\partial \log K}{\partial p} = -\frac{\theta}{p}.$$

Aber da $-\frac{\theta}{p} = -\frac{\Sigma \nu_1}{p} = -\frac{(\Sigma \nu_1) v}{RT} = -\frac{\varDelta V}{RT}$ ist, so wird auch:

$$\frac{\partial \log K}{\partial p} = -\frac{\varDelta V}{RT},$$

wie auch von der allgemeinen Formel (6c) erfordert wird.

26. Juni 1905.

V. Vortrag.

16. Wenn wir die Größe $\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1}$ für flüssige Systeme berechnen wollen, so stoßen wir schon sofort auf Schwierigkeiten. Die Ausdrücke für die Entropie und Energie sind dann nämlich viel verwickelter als bei idealen Gasen, da jetzt an die Stelle des so einfachen Boyleschen Gesetzes $pv = RT$ die Zustandsgleichung von van der Waals, nämlich

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

tritt.

In derselben ist bei binären Gemischen a gegeben durch

$$a = (1 - x)^2 a_1 + 2x(1 - x) a_{12} + x^2 a_2,$$

und b durch

$$b = (1 - x) b_1 + x b_2.$$

Zur Vereinfachung der Berechnungen werden dann weiter b_1 und b_2 als konstant vorausgesetzt, aber wir wissen, daß solches nicht der Fall ist; diese Größen sind zwischen der Temperatur des Schmelzpunktes und der kritischen Temperatur veränderlich, sowohl mit dem Volum wie mit der Temperatur. Die mittels obenstehenden Ausdrucks abgeleitete genaue Formel für μ_1 würde demnach noch keine vollkommene Genauigkeit beanspruchen können. Man begnügt sich denn auch bei Flüssigkeiten fast immer mit Annäherungen; aber Annäherungen, welche um so viel eher erlaubt sind, je mehr man in die Nähe des Schmelzpunktes kommt.

In diesem Sinne kann man ebensogut von „idealen“ Flüssigkeiten reden wie von idealen Gasen. Während die letzteren

nämlich Gase sind, deren Dichte sehr gering ist, kann man ideale Flüssigkeiten solche nennen, welche sich in der Nähe des Schmelzpunktes befinden, dessen Temperatur bekanntlich ungefähr die Hälfte von der kritischen Temperatur der betreffenden Substanz beträgt.

Bei dergleichen Flüssigkeiten kann der äußere Druck p immer dem Molekulardruck $\frac{a}{v^2}$ gegenüber vernachlässigt werden, und wird man auch in erster Annäherung das Volum v dem der Moleküle b gleichsetzen können, insofern Glieder von der Ordnung $(v - b)^2$ gegenüber solchen der Ordnung v^2 weggelassen werden können. Alle dieses gibt selbstverständlich zu großer Vereinfachung in den Rechnungen Anlaß.

Bei idealen Flüssigkeiten bleibt also der äußere Druck völlig außer Betracht, was natürlich mit dem äußerst geringen Einfluß, welchen der Druck auf das Volum und folglich auch auf das thermodynamische Potential und auf das Gleichgewicht ausübt, in Beziehung steht. Bei idealen Gasen hingegen übt der Druck in vielen Fällen einen nicht weniger starken Einfluß auf das Gleichgewicht aus wie die Temperatur.

17. Es ist hier nicht der Ort, den angenäherten Ausdruck für μ_1 im Falle idealer Flüssigkeiten abzuleiten. Wir begnügen uns deshalb mit den folgenden Bemerkungen.

Für die idealen Gase fanden wir [siehe IV, S. 67, Formel (3)]:

$$\mu_1 = -k_1 T(\log T - 1) - RT(\log v - 1) + [(e_1)_0 - T(s_1)_0] + \\ + RT \log c_1.$$

In diesem Ausdruck muß nun allein das Glied $-RT(\log v - 1)$ durch einen anderen Ausdruck ersetzt werden, und zwar bei binären Gemischen angenähert durch

$$-RT[\log(v_1 - b_1) - 1] - \frac{a_1}{b_1} + \frac{Ax^2}{b_1 b^2},$$

wo die Größe A gegeben ist durch

$$A = a_1 b_2^2 - 2a_{12} b_1 b_2 + a_2 b_1^2.$$

Diese Größe, oder besser das Glied $\frac{Ax^2}{b_1 b^2}$, repräsentiert die gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten im binären

Gemisch, welcher Einfluß bei idealen Gasen $= 0$ war. Denn dort kommt $\frac{a}{v}$ an die Stelle von $\frac{a}{b}$, wo v sich alsdann zu ∞ nähert, so daß die beiden Glieder $\frac{a_1}{b_1} - \frac{Ax^2}{b_1 b^2}$ bei idealen Gasen verschwinden, weil dieselben aus

$$\frac{a}{v} - x \frac{d}{dx} \frac{a}{v}$$

entstanden sind[1]).

Vereinigen wir nun alle Glieder, in welchen Konstanten oder die Temperatur vorkommen, zu einem einzigen Gliede, so erhalten wir folglich bei binären Gemischen:

$$\mu_1 = C_1 + \frac{A x^2}{b_1 b^2} + RT \log (1 - x),$$

da $c_1 = 1 - x$ ist.

Nun ist

$$b = (1 - x) b_1 + x b_2 = b_1 + x (b_2 - b_1) = b_1 (1 + r x),$$

wenn

$$\frac{b_2 - b_1}{b_1} = r$$

gesetzt wird. Für das Glied $\frac{Ax^2}{b_1 b^2}$ kann somit geschrieben werden:

$$\frac{A}{b_1^3} \frac{x^2}{(1 + r x)^2} = \frac{\alpha_1 x^2}{(1 + r x)^2},$$

wenn wir

$$\frac{A}{b_1^3} = \alpha_1$$

setzen. Dadurch wird schließlich:

$$\mu_1 = C_1 + \frac{\alpha_1 x^2}{(1 + r x)^2} + RT \log (1 - x),$$

wo also C_1 eine reine Temperaturfunktion ist.

---

[1]) Statt $\log (v_1 - b_1)$ sollte man eigentlich ebenfalls schreiben

$$\log (v - b) - x \frac{\partial}{\partial x} \log (v - b),$$

was mit Vernachlässigung von höheren Potenzen von x zu $\log (v_1 - b_1) - \beta x^2$ führen würde; aber da die Größe $RT\beta$ in vielen Fällen gegenüber $\frac{A}{b_1 b^2}$ vernachlässigt werden kann, so haben wir das Glied βx^2 unberücksichtigt gelassen.

Sind die beiden Molekularvolumen der Komponenten, nämlich b_1 und b_2, einander gleich, so wird $r = 0$, und es vereinfacht sich das Glied $\frac{\alpha_1 x^2}{(1 + r x)^2}$ zu $\alpha_1 x^2 = \alpha x^2$. Denn für die zweite Komponente ist der korrespondierende Ausdruck:

$$\frac{A(1-x)^2}{b_2 b^2} = \frac{A}{b_2 b_1^2} \frac{(1-x)^2}{(1 + r x)^2} = \frac{\alpha_2 (1-x)^2}{(1 + r x)^2},$$

so daß für $r = 0$ (d. h. $b_1 = b_2$) $\alpha_2 = \alpha_1$ wird, und wir also einfach α schreiben können. Die Größe α ist alsdann gegeben durch ($b_1 = b_2 = b$):

$$\alpha = \frac{a_1 - 2 a_{12} + a_2}{b}.$$

In den folgenden Betrachtungen wollen wir das Korrektionsglied $\frac{\alpha_1 x^2}{(1 + r x)^2}$ immer in der einfachen Gestalt αx^2 benutzen, was um so eher geschehen kann, da auf Grund der oben dargelegten Annäherungen Glieder mit x^3, x^4 usw. unberücksichtigt geblieben sind, und auch der Nenner $(1 + r x)^2$ zu solchen Gliedern Anlaß geben würde. Wir begnügen uns somit mit dem Ausdruck

$$\underline{\mu_1 = C_1 + \alpha x^2 + R T \log(1 - x)}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

und wir werden an einigen Beispielen zeigen, daß dieser in der Tat die verschiedenen Erscheinungen sehr genügend wiedergibt — nicht nur für Werte von x in der Nähe von 0, sondern mit großer Annäherung für alle möglichen Werte von x, von $x = 0$ bis $x = 1$.

Das Obenstehende ist, wie wir schon bemerkten, nur für binäre Gemische gültig. Bei ternären Gemischen kommen an der Stelle der einen Veränderliche x zwei Variabelen x und y. Dadurch wird die Formel (1) verwickelter; speziell wird das Glied αx^2, welches die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten repräsentirt, nicht mehr so einfach sein. Die Theorie der ternären Gemische ist äußerst kompliziert, und wir wollen darauf denn auch nicht weiter eingehen.

18. Bevor wir nun unsere Betrachtungen fortsetzen, wollen wir noch kurz den Unterschied zeigen zwischen den Resultaten der

Gemisch, welcher Einfluß bei idealen Gasen = 0 war. Denn dort kommt $\frac{a}{v}$ an die Stelle von $\frac{a}{b}$, wo v sich alsdann zu ∞ nähert, so daß die beiden Glieder $\frac{a_1}{b_1} - \frac{Ax^2}{b_1 b^2}$ bei idealen Gasen verschwinden, weil dieselben aus

$$\frac{a}{v} - x\,\frac{d}{dx}\,\frac{a}{v}$$

entstanden sind [1]).

Vereinigen wir nun alle Glieder, in welchen Konstanten oder die Temperatur vorkommen, zu einem einzigen Gliede, so erhalten wir folglich bei binären Gemischen:

$$\mu_1 = C_1 + \frac{Ax^2}{b_1 b^2} + RT\,log(1 - x),$$

da $c_1 = 1 - x$ ist.

Nun ist

$$b = (1 - x)b_1 + x b_2 = b_1 + x(b_2 - b_1) = b_1(1 + rx),$$

wenn

$$\frac{b_2 - b_1}{b_1} = r$$

gesetzt wird. Für das Glied $\frac{Ax^2}{b_1 b^2}$ kann somit geschrieben werden

$$\frac{A}{b_1^3}\,\frac{x^2}{(1 + rx)^2} = \frac{\alpha_1 x^2}{(1 + rx)^2},$$

wenn wir

$$\frac{A}{b_1^3} = \alpha_1$$

setzen. Dadurch wird schließlich:

$$\mu_1 = C_1 + \frac{\alpha_1 x^2}{(1 + rx)^2} + RT\,log(1 - x),$$

wo also C_1 eine reine Temperaturfunktion ist.

---

[1]) Statt $log(v_1 - b_1)$ sollte man eigentlich ebenfalls schreiben

$$log(v - b) - x\,\frac{\partial}{\partial x}\,log(v - b),$$

was mit Vernachlässigung von höheren Potenzen von x zu $log(v_1 - b_1) - \beta x$ führen würde; aber da die Größe $RT\beta$ in vielen Fällen gegenüber $\frac{A}{b_1 b^2}$ vernachlässigt werden kann, so haben wir das Glied βx^2 unberücksichtigt gelassen.

Sind die beiden Molekularvolumen der Komponenten, nämlich b_1 und b_2, einander gleich, so wird $r = 0$, und es vereinfacht sich das Glied $\frac{\alpha_1 x^2}{(1 + r x)^2}$ zu $\alpha_1 x^2 = \alpha x^2$. Denn für die zweite Komponente ist der korrespondierende Ausdruck:

$$\frac{A(1-x)^2}{b_2 b^2} = \frac{A}{b_2 b_1^2} \frac{(1-x)^2}{(1+rx)^2} = \frac{\alpha_2(1-x)^2}{(1+rx)^2},$$

so daß für $r = 0$ (d. h. $b_1 = b_2$) $\alpha_2 = \alpha_1$ wird, und wir also einfach α schreiben können. Die Größe α ist alsdann gegeben durch ($b_1 = b_2 = b$):

$$\alpha = \frac{a_1 - 2 a_{12} + a_2}{b}.$$

In den folgenden Betrachtungen wollen wir das Korrektionsglied $\frac{\alpha_1 x^2}{(1 + r x)^2}$ immer in der einfachen Gestalt αx^2 benutzen, was um so eher geschehen kann, da auf Grund der oben dargelegten Annäherungen Glieder mit x^3, x^4 usw. unberücksichtigt geblieben sind, und auch der Nenner $(1 + r x)^2$ zu solchen Gliedern Anlaß geben würde. Wir begnügen uns somit mit dem Ausdruck

$$\underline{\mu_1 = C_1 + \alpha x^2 + R T \log(1 - x)}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

und wir werden an einigen Beispielen zeigen, daß dieser in der Tat die verschiedenen Erscheinungen sehr genügend wiedergibt — nicht nur für Werte von x in der Nähe von 0, sondern mit großer Annäherung für alle möglichen Werte von x, von $x = 0$ bis $x = 1$.

Das Obenstehende ist, wie wir schon bemerkten, nur für binäre Gemische gültig. Bei ternären Gemischen kommen an der Stelle der einen Veränderliche x zwei Variabelen x und y. Dadurch wird die Formel (1) verwickelter; speziell wird das Glied αx^2, welches die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten repräsentirt, nicht mehr so einfach sein. Die Theorie der ternären Gemische ist äußerst kompliziert, und wir wollen darauf denn auch nicht weiter eingehen.

18. Bevor wir nun unsere Betrachtungen fortsetzen, wollen wir noch kurz den Unterschied zeigen zwischen den Resultaten der

exakten Theorie, welche von dem thermodynamischen Potential ausgeht, und denen der „verdünnten" Theorie, welche sich auf mehr oder weniger konfuse Begriffe, wie den des osmotischen Druckes und andere basiert.

An erster Stelle — wir deuteten bei den vollkommenen Gasen schon darauf hin — kann jetzt genau angegeben werden, welche Gestalt die Temperaturfunktion C_1 hat, ausgedrückt in den verschiedenen Größen, welche das Gemisch bestimmen.

Zweitens aber — und hierauf kann nicht genug Nachdruck gelegt werden — geht aus der genauen Theorie hervor, daß — wo die verdünnte Theorie einfach angibt $\mu_1 = f(T) - RTx$ (was nämlich in der Sprache des thermodynamischen Potentials auf das nämliche hinauskommt wie das, was bei der letzteren Theorie abgeleitet wird) — der genaue Ausdruck ist:

$$\mu_1 = f(T) + RT \log(1 - x) + \dots .$$

Man ersieht nun sofort den großen Unterschied. Während die exakte Theorie $\log(1 - x)$ ergibt, begnügt die verdünnte Theorie sich einfach mit $-x$.

Schon die Einführung des Gliedes $RT \log(1 - x)$, mit Vernachlässigung des Gliedes αx^2, ist imstande, den Verlauf z. B. von Schmelzkurven u. dgl., qualitativ und annähernd sogar quantitativ genau wiederzugeben.

Die Differenz zwischen $-\log(1 - x)$ und x ist denn auch nicht gering. Ist $x = 1/2$, so ist $-\log(1 - x) = -\log 1/2 = \log 2 = 0{,}69$, so daß die Abweichung schon etwa 38 Proz. beträgt. Und für $x = 1$ ist $-\log(1 - x) = \infty$, so daß die Abweichung alsdann sogar unendlich groß wird!

Drittens ist jetzt auch der Einfluß der gegenseitigen Wirkung der beiden Komponenten besser angegeben. Will man neben $RT \log(1 - x)$ ein Korrektionsglied anbringen, welches diesem Einfluß Rechnung trägt, so weiß man jetzt, daß dieses Glied von der Größenordnung x^2 sein wird.

Früher versuchte man in verschiedener Weise neben x Korrektionsglieder anzubringen, welche theoretisch unmotiviert aren, weil man die Abweichungen bei nichtverdünnten Lösungen

mit den Abweichungen vom Boyleschen Gesetze bei nicht-idealen Gasen identifizierte. Nichts trifft jedoch weniger zu. Zwar wird die van der Waalssche Zustandsgleichung, welche die genannten Abweichungen angibt, bei der Ableitung des Ausdruckes für μ_1 benutzt, aber das ist ganz etwas anderes, als daß man mit dieser Zustandsgleichung das Resultat korrigiert. (Siehe auch die ersten zwei Vorträge.)

Noch eine Bemerkung. Der obenstehende einfache Ausdruck für μ_1 gilt natürlich nur für den Fall binärer Gemische von normalen Körpern. Sobald eine der Komponenten eine anomale Substanz ist, wie Wasser, Alkohol usw., treten Komplikationen auf, und es werden speziell die von x abhängigen Glieder verwickelter. Sind ohnehin die „gelösten“ Körper Elektrolyte, wie $NaCl$, KOH, HNO_3 usw., so wird die Sache noch viel komplizierter. Wir werden im folgenden in einigen einfachen Fällen angeben, wie alsdann annähernd ein genaues Resultat erhalten werden kann.

In einigen Fällen muß man auch den Wert von μ_2, das molekulare Potential der zweiten Komponente, kennen. Es wird dafür in ähnlicher Weise gefunden:

$$\mu_2 = \frac{\partial Z}{\partial n_2} = C_2 + RT \log x + \frac{\alpha_2 (1-x)^2}{(1+rx)^2},$$

wo jetzt $C_2 = -k_2 T (\log T - 1) + [(e_2)_0 - T(s_2)_0] -$
$- RT [\log (v_2 - b_2) - 1] - \frac{a_2}{b_2}$, wo α_2 (siehe oben) $= \frac{A}{b_2 b_1^2}$ ist.

Wird $b_2 = b_1$ vorausgesetzt, so ist $r = 0$, und es wird einfach:

$$\underline{\mu_2 = C_2 + RT \log x + \alpha (1-x)^2} \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

Schmelzkurven.

19. Die erste Anwendung, mit welcher wir uns beschäftigen wollen, ist die auf die Schmelzkurven von binären Gemischen normaler Körper. Setzen wir dabei voraus, daß die feste Phase nur eine der Komponenten enthält, und somit keine Mischkristalle bildet.

Denken wir uns beispielsweise die Schmelzkurve von Zinnamalgamen, bei denen der Schmelzpunkt des Zinnes durch hinzu-

gefügtes Quecksilber deprimiert wird; ebenso wie bei einer wässerigen Zuckerlösung, wo z. B. der Schmelz(Gefrier)punkt des Wassers durch den gelösten Zucker erniedrigt wird.

Sei das molekulare Potential des festen Zinnes $= \mu'_1$, das des Zinnes im flüssigen Amalgam $= \mu_1$, so ist bei Gleichgewicht:

$$\mu_1 = \mu'_1.$$

Nun kann für μ'_1 geschrieben werden, wenn auch für die feste Phase eine ähnliche Zustandsgleichung wie für Flüssigkeiten angenommen wird:

$$\mu'_1 = -k_1 T(\log T - 1) + [(e_1)_0 - T(s_1)_0] - \\ - RT[\log(v'_1 - b'_1) - 1] - \frac{a'_1}{b'_1},$$

was sich insofern von der Temperaturfunktion C_1 im Ausdruck für μ_1 bei der flüssigen Phase unterscheidet, daß v_1, b_1, b_2, a_1, a_2 andere Werte besitzen als bei C_1.

Schreibt man nun $RT\colon \frac{a'_1}{b'^2_1}$ statt $v'_1 - b'_1$, so nimmt μ'_1 folglich die nachfolgende Gestalt an:

$$\mu'_1 = \varepsilon'_1 - c'_1 T - (k_1 + R) T \log T\,^{1)},$$

wenn

$$\varepsilon'_1 = (e_1)_0 - \frac{a'_1}{b'_1}; \quad c'_1 = (s_1)_0 - (k_1 + R) + R \log \frac{R b'^2_1}{a'_1}$$

ist.

Weiter ist μ_1 gegeben durch:

$$\mu_1 = \varepsilon_1 - c_1 T - (k_1 + R) T \log T + \alpha x^2 + RT \log(1 - x),$$

wo ε_1 und c_1 eine ε'_1 und c'_1 analoge Bedeutung haben.

Wir bemerken, daß die Größen k_1 [die Wärmekapazität in unendlich verdünntem (Gas-) Zustande], $(\varepsilon_1)_0$ und $(s_1)_0$ selbverständlich völlig unverändert bleiben, in welchem Aggregationszustande der Körper sich auch befinden möge. Beziehen sich doch diese Größen auf einen und denselben Anfangszustand (z. B. den idealen Gaszustand).

---

[1]) Es ist vielleicht nicht unpassend zu bemerken, daß auch **ohne** irgend welche Kenntnis in bezug auf die Zustandsgleichung im festen Zustande die allgemeine Gestalt von μ'_1 durch $a - bT - cT \log T$ dargestellt werden kann.

Bei der Gleichsetzung von μ_1 und μ'_1 verschwinden nun die Glieder mit $T \log T$, und wir behalten:

$$\varepsilon'_1 - c'_1 T = \varepsilon_1 - c_1 T + \alpha x^2 + RT \log(1-x),$$

oder $$(\varepsilon_1 - \varepsilon'_1) + \alpha x^2 = (c_1 - c'_1) T - RT \log(1-x).$$

Nun ist $\varepsilon_1 - \varepsilon'_1$ nichts anderes als die reine molekulare Schmelzwärme q_1 der ersten Komponente, denn $\varepsilon_1 - \varepsilon'_1$ repräsentiert offenbar die Energiedifferenz zwischen der flüssigen und der festen Phase bei $x = 0$ [1]). Die Größe αx^2 ist die sogenannte differentielle Mischungswärme der ersten Komponente in dem Gemisch, d. h. die absorbierte Wärme pro Gramm-Molekül, wenn eine unendlich geringe Menge festes Zinn in das flüssige Amalgam übergeht. Die Größe $q_1 + \alpha x^2$ ist folglich die (mit x veränderliche) **totale** molekulare Schmelzwärme der ersten (festen) Komponente in dem Gemisch.

Schreibt man ferner γ_1 für $c_1 - c'_1$, so bekommt man:

$$q_1 + \alpha x^2 = \gamma_1 T - RT \log(1-x).$$

Die Größe γ_1 kann nun leicht eliminiert werden, wenn wir die Schmelztemperatur T_0 der reinen ersten Komponente einführen. Dann ist nämlich $x = 0$, und es wird:

$$q_1 = \gamma_1 T_0.$$

Mit $\gamma_1 = \frac{q_1}{T_0}$ bekommt man sodann:

$$q_1 + \alpha x^2 = \frac{q_1}{T_0} T - RT \log(1-x),$$

woraus für die Schmelztemperatur des Amalgams, in welchem x g-Mol. Quecksilber auf $1 - x$ g-Mol. Zinn vorhanden sind, gefunden wird:

$$T = \frac{q_1 + \alpha x^2}{\frac{q_1}{T_0} - R \log(1-x)} = T_0 \frac{1 + \frac{\alpha}{q_1} x^2}{1 - \frac{RT_0}{q_1} \log(1-x)}.$$

Schreibt man nunmehr β statt $\frac{\alpha}{q_1}$ und θ statt $\frac{RT_0}{q_1}$, so bekommen

---

1) Ist doch $q_1 = e_1 - e'_1 = \left[(e_1)_0 + k_1 T - \frac{a_1}{b_1}\right] - \left[(e_1)_0 + k_1 T - \frac{a'_1}{b'_1}\right] = \left[(e_1)_0 - \frac{a_1}{b_1}\right] - \left[(e_1)_0 - \frac{a'_1}{b'_1}\right] = \varepsilon_1 - \varepsilon'_1$.

wir schließlich:

$$T = T_0 \frac{1 + \beta x^2}{1 - \theta \log(1 - x)}, \quad \cdots\cdots \quad (2)$$

was der definitive Ausdruck für die Schmelzkurve $T = f(x)$ ist.

Ich habe diese Formel früher an den Beobachtungen von van Heteren über die Schmelzkurve von Zinnamalgamen verifiziert, und von 232° C, dem Schmelzpunkt des reinen Zinns, bis an — 15° C, wo $x = 0{,}9964$ ist, und das Amalgam folglich fast völlig aus Quecksilber besteht (es ist dann nur noch 0,36 Proz. Zinn vorhanden), eine vollkommene Übereinstimmung gefunden. Das Glied βx^2 wurde jedoch durch das ursprüngliche $\frac{\beta x^2}{(1 + r x)^2}$ (s. S. 85) ersetzt[1]).

Für β wurde aus den Versuchen berechnet 0,0453, für r der Wert — 0,74, während $\theta = \frac{R T_0}{q_1} = 0{,}396$ ist. Die Abweichungen betrugen im Mittel weniger als 1°.

So wurde z. B. für $x = 0{,}5$ berechnet $T = 134{,}3°$, während gefunden war 133,4° bei einer Erniedrigung des Schmelzpunktes also um schon circa 100°.

Für $x = 0{,}755$ wurde berechnet 94,1, gefunden 94,0°.

Für $x = 0{,}948$ berechnete ich $T = 65{,}5°$, während van Heteren fand 65,2°.

Schließlich erwähne ich von den 22 Werten von x, welche in der Tabelle vorkommen, noch $x = 0{,}9903$, wobei $T = 15{,}7°$ berechnet wurde, während die Versuche 15,0° ergaben.

Erst bei einem Gehalt $x = 0{,}9964$ wurde berechnet — 14,9°, gefunden dagegen — 18,8°, aber bei $x = 0{,}9941$ war die Übereinstimmung noch vollkommen.

Man hat hierbei darauf zu achten, daß die Schmelzkurve bei so großen Werten von x nahezu vertikal verläuft, so daß der geringste Fehler in der Bestimmung von x eine Abweichung im Werte von T von zehn und mehr Graden verursachen kann. In diesem Lichte betrachtet, ist also sogar die Beobachtung bei $x = 0{,}9964$ noch überraschend genau.

[1]) Versl. K. Akad. van Wet. Amsterdam, 11. Febr. 1903.

Es ist nicht schwer, aus der Formel (2) die **Anfangsrichtung** der Schmelzkurve abzuleiten. Dann ist nämlich $x = 0$, und es nähert sich (2) zu

$$T = \frac{T_0}{1 + \frac{R\,T_0}{q_1}\,x},$$

woraus hervorgeht:

$$T_0 - T = \frac{R\,T_0\,T}{q_1}\,x = \frac{R\,T_0^2}{q_1}\,x,$$

die bekannte van't Hoffsche Formel für die Schmelzpunkts-(Gefrierpunkts-)Erniedrigung, welche jedoch, wie man sieht, nur gültig ist für äußerst geringe Werte von x. Bliebe diese Formel auch für größere Werte von x gültig, so würde die Schmelzkurve die Gerade $x = 1$ schneiden, während in Wirklichkeit schon ziemlich rasch eine Krümmung eintritt, und die Schmelzkurve schließlich infolge des Gliedes mit $-\log(1-x)$ der Achse $x = 1$ asymptotisch verlaufen wird.

Will man die gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten vernachlässigen, so gibt die Formel

$$T = \frac{T_0}{1 - \theta \log(1-x)}, \quad \ldots \ldots \quad (2a)$$

zwar quantitativ nicht ganz genau, doch qualitativ in jeder Hinsicht den Verlauf der Schmelzkurve wieder, so daß bei der Betrachtung dieses Verlaufes die obige Formel unbedingt benutzt werden kann[1]). So kann daraus leicht die Bedingung für das Bestehen oder Nichtbestehen eines Inflexionspunktes abgeleitet werden. Wir wollen darauf jedoch nicht weiter eingehen, und weisen den interessierten Leser auf die früher darüber von mir publizierten Abhandlungen hin. (K. A. van W. Amsterdam, 8. Jan., 11. Febr., 11. Juni, 21. Juli, 12. Nov. 1903 und 10. Febr. 1904.)

Nur sei nochmals die Frage gestellt — eine Frage, welche in diesen Vorträgen schon mehrmals gestellt wurde — wie ohne

---

[1]) Man nennt die durch Formel (2a) ausgedrückte Schmelzkurve auch wohl die „ideale“ Schmelzkurve. Siehe auch über diesen und verwandte Gegenstände die ausführlichen Erörterungen von Bakhuis Roozeboom in seinem trefflichen Buche: „Die heterogenen Gleichgewichte“ 2, 267 bis 278.

oder auch:

$$log\, s = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) - \frac{\alpha(1-s)^2}{RT_0}, \quad . \; . \; . \quad (3)$$

wenn statt $1 - x$ der Zinngehalt s der „gesättigten“ Lösung eingeführt wird.

Man ersieht also, daß die Löslichkeit, außer von der Temperatur, abhängig ist von der Lösungswärme Q und von der Schmelztemperatur T_0 des gelösten Körpers, und ohnehin noch in geringerem Maße von der differentiellen Mischungswärme wärme $\alpha(1-s)^2$ (welche auch schon in Q enthalten ist).

Bei kleinen Werten von α (oder wenn s in der Nähe von 1 ist) kann man einfach schreiben:

$$log\, s = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right), \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3a)$$

was man die „ideale“ Löslichkeitskurve nennen könnte.

Eliminiert man T_0, indem man s bei zwei Temperaturen T_1 und T_2 ausdrückt, so kommt:

$$log\, s_2 - log\, s_1 = log\, \frac{s_2}{s_1} = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \quad . \; . \quad (3b)$$

eine bekannte Formel, welche — wenn s_2 und s_1 unendlich wenig voneinander entfernt sind — übergeht in

$$\frac{d\, log\, s}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

die Differentialformel von van't Hoff.

Kann jedoch das Glied mit α nicht vernachlässigt werden, so gibt (3), total nach T differenziert, beachtend daß $Q = q_1 + \alpha(1-s)^2$ ist:

$$\frac{d\, log\, s}{dT} = \frac{Q}{RT^2} - \frac{2\alpha(1-s)}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\frac{ds}{dT} + \frac{2\alpha(1-s)}{RT_0}\frac{ds}{dT},$$

oder

$$\frac{d\, log\, s}{dT} = \frac{Q}{RT^2} + \frac{2\alpha(1-s)}{RT}\frac{ds}{dT},$$

wofür auch geschrieben werden kann:

$$\left(\frac{1}{s} - \frac{2\alpha(1-s)}{RT}\right)\frac{ds}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \quad . \; . \; . \; . \quad (4a)$$

folglich ein etwas weniger einfacher Ausdruck.

Bei verdünnten Lösungen, wo s sehr klein ist, wird das Glied mit α einen kleinen Wert besitzen gegenüber $\frac{1}{s}$, welches sich alsdann ∞ nähert, so daß jenes Glied weggelassen werden kann. Die Formel (4) gilt folglich auch bei verdünnten Lösungen, ebensogut wie im Falle, daß α sehr klein ist (oder s in der Nähe von 1).

Man kann den Ausdruck (4a) auch direkt aus der ursprünglichen Gleichgewichtsbedingung $\mu_1 - \mu'_1 = 0$ herleiten. Schreibt man dafür nämlich [siehe Formel (1)]:

$$[C_1 + \alpha(1 - s)^2 + RT \log s] - \mu'_1 = 0,$$

oder auch

$$\frac{C_1 + \alpha(1 - s)^2 - \mu'_1}{RT} + \log s = 0,$$

so wird dieses, wenn total nach T differenziert wird:

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{C_1 + \alpha(1 - s)^2 - \mu'_1}{RT} + \frac{\partial}{\partial s}\Big(\quad\Big)\frac{ds}{dT} + \frac{d \log s}{dT} = 0.$$

Nun ist nach (5a) oder (5b) des vorhergehenden Vortrages:

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{C_1 + \alpha(1 - s)^2 - \mu'_1}{RT} = -\frac{Q}{RT^2}.$$

[Denn $\frac{C_1 + \alpha(1 - s)^2 - \mu'_1}{RT}$ ist $= \frac{\mu_1 - \mu'_1}{RT} - \log s$, während

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_1 - \mu'_1}{RT} = -\frac{Q}{RT} \text{ ist}\Big].$$

Ferner ist $\frac{\partial}{\partial s}\Big(\quad\Big) = -\frac{2\alpha(1 - s)}{RT}\frac{ds}{dT}$, so daß wir erhalten:

$$-\frac{Q}{RT^2} - \frac{2\alpha(1 - s)}{RT}\frac{ds}{dT} + \frac{d \log s}{dT} = 0.$$

woraus (4a) sofort hervorgeht.

21. Ist der gelöste Körper ein Elektrolyt, so kann man sich denken, daß der nicht-dissoziierte Teil desselben mit der festen Phase im Gleichgewicht steht. In der Integralformel (3) muß dann an erster Stelle s ersetzt werden durch $(1 - \alpha')s$, wenn α' der Dissoziationsgrad der gelösten Substanz ist. Aber auch das Glied mit α wird jetzt viel komplizierter werden. Und

an dritter Stelle muß beachtet werden, daß α' eine Funktion sowohl von s wie von T ist, so daß weder s, weder T explicite gelöst werden können. Einfacher ist es daher in diesem Falle, bei verdünnten Lösungen eine Differentialformel herzuleiten.

Sei wiederum bei Gleichgewicht $\mu_1 - \mu'_1 = 0$, so kann dafür auch geschrieben werden:

$$(\mu_1)_0 - \mu'_1 = 0,$$

da $\mu_1 = (\mu_1)_0$, wenn der Index 0 sich auf die nicht-dissoziierten Moleküle bezieht (siehe III. Vortrag, S. 61). Die letzte Gleichung, total nach T differenziert, gibt:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[(\mu_1)_0 - \mu'_1\right] + \frac{\partial}{\partial s}\left[(\mu_1)_0 - \mu'_1\right]\frac{ds}{dT} = 0.$$

Hierin hat jetzt $\frac{\partial}{\partial T}$ die Bedeutung $\frac{\partial}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial \alpha'}\frac{\partial \alpha'}{\partial T}$ und $\frac{\partial}{\partial s}$ die Bedeutung $\frac{\partial}{\partial s} + \frac{\partial}{\partial \alpha'}\frac{\partial \alpha'}{\partial s}$. Darum ist

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[(\mu_1)_0 - \mu'_1\right] = \frac{\partial}{\partial T}(\mu_1 - \mu'_1) = -\frac{Q}{T},$$

weil $\frac{\partial}{\partial T}\left[\mu_1 - (\mu_1)_0\right]$ alsdann $= 0$ ist. Denn ist infolge des Dissoziationsgleichgewichts $\mu_1 - (\mu_1)_0 = 0$, so bleibt dieses $= 0$, wenn in der Art nach T differenziert wird, daß α' sich mit verändert, und folglich das Dissoziationsgleichgewicht bestehen bleibt.

Wir erhalten demnach:

$$-\frac{Q}{T} + \frac{\partial(\mu_1)_0}{\partial s}\frac{ds}{dT} = 0,$$

da μ'_1 bei der festen Phase nicht von s abhängig ist.

Nun ist bei verdünnten Lösungen:

$$(\mu_1)_0 = (C_1)_0 + RT \log(1 - \alpha')s,$$

wo $(C_1)_0$ eine reine Temperaturfunktion ist. Denn das Glied mit $\alpha(1 - s)^2$ kann bei geringen Werten von s vernachlässigt werden [siehe § 20, S. 95, oben]. Folglich wird schließlich:

$$-\frac{Q}{T} + RT\frac{\partial \log(1 - \alpha')s}{\partial s}\frac{ds}{dT} = 0,$$

oder
$$\frac{\partial \log (1-\alpha') s}{\partial s} \frac{ds}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \quad \ldots \ldots (5)$$

welche Formel jetzt die Stelle von (4) einnimmt, welche ebenfalls für verdünnte Lösungen gilt. Die Größe Q ist die totale Lösungswärme, alles einbegriffen: die reine Schmelzwärme, die Mischungswärme und die Dissoziationswärme.

Wenn wir die Differenzierung $\frac{\partial \log (1-\alpha') s}{\partial s}$ bei binären Elektrolyten ausführen, so entsteht nach einigen Umformungen, da $\frac{\alpha'^2}{1-\alpha'} s = Konst.$ ist:

$$\frac{2}{2-\alpha'} \frac{d \log s}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad \ldots \ldots \ldots (5a)$$

Hieraus ergibt sich, daß in (4) $\frac{d \log s}{dT}$ mit $\frac{2}{2-\alpha'}$, multipliziert werden muß, um bei verdünnten Lösungen von binären Elektrolyten die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur anzugeben. Ist $\alpha' = 0$ (Nicht-Elektrolyte), so wird dieser Faktor $= 1$; ist dagegen $\alpha' = 1$ (vollständige Dissoziation), so wird derselbe gerade das Doppelte.

11. August 1905.

VI. Vortrag.

Dampfdruckkurven.

22. Wenn eine flüssige Phase im Gleichgewicht ist mit einer gasförmigen Phase, so ist es unschwer, einen Ausdruck für den Dampfdruck aufzustellen, wenn die flüssige Phase ein binäres Gemisch von normalen Körpern ist.

Betrachten wir zuerst zwei Grenzfälle: a) daß eine der beiden Komponenten (z. B. die „gelöste Substanz") absolut nicht flüchtig ist, so daß der Dampf nur durch die andere Komponente (das „Lösungsmittel") gebildet wird, und b) daß hingegen die gelöste Substanz flüchtig ist, und der Dampfdruck des Lösungsmittels gegenüber dem der gelösten Substanz vernachlässigt werden darf.

Es versteht sich, daß beide Fälle im Grunde wiederum nur einen Fall ausmachen, ebenso wie eigentlich zwischen der Schmelzkurve und der Löslichkeitskurve kein Unterschied besteht, wie wir im vorhergehenden Vortrag ausführlich erörtert haben, denn es kommt nur darauf an, was man unter Lösungsmittel oder gelöste Substanz versteht. Bei einem beliebigen Gemisch sind die beiden Komponenten völlig gleichwertig, und der Dampf wird im allgemeinen beide Komponenten enthalten. Es kommt jedoch oftmals der Fall vor, daß bei flüssigen Gemischen eine der beiden Komponenten in starkem Übermaß vorhanden ist, und diese nennt man dann das „Lösungsmittel".

Betrachten wir nun an erster Stelle den erstgenannten Grenzfall: nur das Lösungsmittel sendet Dampf aus. (z. B. eine Lösung von Zucker u. dgl. in Wasser).

Wir haben alsdann einfach für das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen der ersten (flüchtigen) Komponente:

$$\mu_1 = \mu_1',$$

wo der accentuierte Buchstabe (wie überall in der Folge) sich auf die gasförmige Phase bezieht.

Nun sahen wir, daß angenähert [siehe V, Formel (1)]:

$$\mu_1 = C_1 + \alpha x^2 + R T \log (1 - x),$$

ist, wo C_1 eine reine Temperaturfunktion bezeichnet. Ferner ist, wenn wir den Dampf als ein ideales Gas betrachten können:

$$\mu_1' = C_1' + R\, T \log p_1,$$

da [siehe IV, Formel (3a)] $c_1' = 1$ ist. (Der Dampf enthält nur die erste Komponente.) Durch Gleichsetzung folgt nun sofort:

$$\log p_1 = \frac{C_1 - C_1' + \alpha x^2}{R\, T} + \log (1 - x).$$

Ist $x = 0$, d. h. gibt es keine gelöste Substanz, so ist der Dampfdruck der des reinen Lösungsmittels, nämlich $(p_1)_0$. Wir haben alsdann:

$$\log (p_1)_0 = \frac{C_1 - C_1'}{R\, T},$$

und es wird:

$$\log p_1 = \log (p_1)_0 + \frac{\alpha x^2}{R\, T} + \log (1 - x),$$

oder schließlich:

$$\underline{p_1 = (p_1)_0 \, e^{\beta x^2} (1 - x)}, \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

wenn für $\frac{\alpha}{R\, T}$ geschrieben wird β.

Diese Formel gibt sehr genau den Dampfdruck des Lösungsmittels wieder für verschiedene Mengen der gelösten Substanz. Der Faktor $e^{\beta x^2}$ repräsentiert die Abweichung von den „Gesetzen der verdünnten Lösungen".

Ist x sehr klein (äußerst verdünnte Lösungen), so kann man den Faktor $e^{\beta x^2} = 1 + \beta x^2 + \cdots$, welcher seine Existenz der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Komponenten in der flüssigen Phase verdankt, gegenüber $1 - x$ fortlassen, und wir erhalten dann einfach:

$$p_1 = (p_1)_0 (1 - x),$$

oder

$$\underline{\frac{(p_1)_0 - p_1}{(p_1)_0} = x}, \quad \ldots \ldots \quad (1\text{a})$$

die einfache van 't Hoffsche Formel für die Erniedrigung des Dampfdruckes.

Kann jedoch die Lösung nicht mehr als sehr verdünnt betrachtet werden, so ist genauer:

$$p_1 = (p_1)_0 (1 + \beta x^2)(1 - x),$$

oder

$$p_1 = (p_1)_0 (1 - x + \beta x^2),$$

folglich

$$\frac{(p_1)_0 - p_1}{(p_1)_0} = x - \beta x^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1\,b)$$

Bei positiven Werten von β (was bei normalen Substanzen fast immer der Fall sein wird) wird also der Dampfdruck weniger schnell abnehmen als (1a) angibt. Der Einfluß des Faktors $e^{\beta x^2}$ wird jedoch bei höheren Temperaturen immer geringer werden, da $\beta = \frac{\alpha}{RT}$ ist.

Ist der gelöste Körper ein Elektrolyt, so bekommt das Glied mit β eine verwickeltere Gestalt, und gleichfalls wird das Glied mit $1 - x$ eine Abänderung erleiden. Hat man nämlich $1 - x$ g-Mol. Wasser und x g-Mol. Salz, so sind von diesen letzteren $(1 - \alpha')x$ g-Mol. nicht dissoziiert und (bei binären Elektrolyten) $2\alpha' x$ g-Mol. Ionen, zusammen $(1 + \alpha')x$ g-Mol. (im allgemeinen ix g-Mol.) Wir haben folglich im ganzen $(1 - x) + ix$ g-Mol., so daß die molekulare Konzentration c_1 des Lösungsmittels jetzt nicht $\frac{1 - x}{(1 - x) + x} = 1 - x$ ist, sondern $\frac{1 - x}{(1 - x) + ix}$ wird. Demnach erhalten wir für genügend verdünnte Lösungen:

$$p_1 = (p_1)_0 \frac{1 - x}{1 - x + ix} = (p_1)_0 \left(1 - \frac{ix}{(1 - x) + ix}\right),$$

das heißt

$$p_1 = (p_1)_0 (1 - ix),$$

wenn wir Glieder mit höheren Potenzen von x fortlassen. Dadurch wird:

$$\frac{(p_1)_0 - p_1}{(p_1)_0} = ix, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1\,c)$$

welche Formel an die Stelle von (1a) tritt, und wie diese nur für sehr verdünnte Lösungen gilt.

23. Der andere Grenzfall ist der, daß nur die gelöste Substanz flüchtig ist (z. B. eine Lösung von NH_3 in H_2O).

Jetzt hat man die Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu_2 = \mu_2',$$

was mit

$$\mu_2 = C_2 + \alpha(1-x)^2 + RT \log x$$
$$\mu_2' = C_2' + RT \log p_2$$

übergeht in

$$\log p_2 = \frac{(C_2 - C_2') + \alpha(1-x)^2}{RT} + \log x.$$

Ist $x = 1$, so hat man die reine gelöste Substanz. Ist von dieser $(p_2)_0$ der Dampfdruck, so wird

$$\log(p_2)_0 = \frac{C_2 - C_2'}{RT},$$

so daß wir erhalten:

$$\log p_2 = \log(p_2)_0 + \frac{\alpha(1-x)^2}{RT} + \log x,$$

oder

$$p_2 = (p_2)_0 e^{\beta(1-x)^2} x, \qquad (4)$$

wenn statt $\frac{\alpha}{RT}$ wiederum β geschrieben wird.

Bei äußerst verdünnten Lösungen (x sehr klein) wird dann

$$p_2 = (p_2)_0 e^{\beta} x \quad [illegible] \qquad (4_a)$$

das bekannte Henrysche Gesetz.

Bei nicht sehr verdünnten Lösungen kann geschrieben werden

$$e^{\beta(1-x)^2} = e^{\beta(1-2x)} [illegible]$$

und wir erhalten:

$$p_2 = (p_2)_0 e^{\beta} (x [illegible]) [illegible]$$

Bei Elektrolyten z. B. [illegible]
kann man sich die nichtdissoziierten [illegible]
im Gleichgewicht denken und [illegible]

[illegible]

Bei sehr verdünnten [illegible]
$\alpha(1-x)^2$ kann einfach [illegible]
etwas modifizierte Bedeutung [illegible]

$\mu_2 =$ [illegible]

oder

$$\overset{x}{\mu}_2 = \bar{C}_2 - \alpha + RT \log (1 - \alpha') x,$$

mit Vernachlässigung von höheren Potenzen von x. Dieses gibt nun in der nämlichen Weise wie oben:

$$\log p_2 = \log (p_2)_0 + \beta + \log (1 - \alpha') x,$$

was jetzt zu

$$\underline{p_2 = (p_2)_0 \, e^{\beta} (1 - \alpha') x = C (1 - \alpha') x} \quad . \quad . \quad . \quad (2c)$$

führt. Der Gehalt der gelösten Substanz ist somit nur insofern in Rechnung zu ziehen, als nichtdissoziierte Moleküle vorhanden sind; (2a) geht in (2c) über durch Ersetzung von x durch $(1 - \alpha') x$.

24. Sendet sowohl die gelöste Substanz wie das Lösungsmittel Dampf aus, so kann man leicht den Ausdruck für den Dampfdruck erhalten, wenn wir schreiben:

$$p = p_1 + p_2,$$

weil bei unserer Voraussetzung, daß der Dampf als ein ideales Gasgemisch betrachtet werden kann, das Daltonsche Gesetz gilt. Durch einfache Addierung von (1) und (2) wird also:

$$p = (p_1)_0 \, e^{\beta x^2} (1 - x) + (p_2)_0 \, e^{\beta (1 - x)^2} x \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Diese Formel ist zum ersten Male (in einigermaßen modifizierter Gestalt) von van der Waals gegeben. Dieselbe enthält alles, was man in bezug auf das allgemeine Problem wissen möchte. Der Dampfdruck ist durch (3) gegeben in Funktion von der Zusammensetzung x der Flüssigkeitsphase, von den Dampfdrucken der reinen Komponenten $(p_1)_0$ und $(p_2)_0$, und von der Konstante β, welche meistenteils einen geringeren Wert besitzt. Der Verlauf der Dampfdruckkurve ist weiter aus den Größen $\frac{dp}{dx}$ und $\frac{d^2p}{dx^2}$ bestimmbar; wir überlassen das jedoch dem Leser. (Siehe auch van der Waals, l. c.).

Auch wird es ihm überlassen zu zeigen, daß die ganz allgemeine Gestalt von (3) — die van der Waalssche Formel — eigentlich ist:

$$p = (p_1)_0 \, e^{\mu'_1 - (\mu'_1)_0} (1 - x) + (p_2)_0 \, e^{\mu'_2 - (\mu'_2)_0} x,$$

wenn jetzt μ_1' die Funktion $\frac{\mu_1}{RT}$ ist, vermindert um das Glied $log\,(1-x)$, und μ_2' die Funktion $\frac{\mu_2}{RT}$, vermindert um $log\,x$. μ_1' ist also nichts anderes als was oben $\frac{C_1+\alpha x^2}{RT}$ war, und μ_2' ist $=\frac{C_2+\alpha(1-x)^2}{RT}$. Dadurch wird $\mu_1'-(\mu_1')_0-\frac{\alpha}{RT}x^2=\beta x^2$, und $\mu_2'-(\mu_2')_0=\beta(1-x)^2$ [1]). Die van der Waalssche Formel ist vollkommen allgemein, während die von uns gegebene Formel (3) die Werte von $\mu_1'-(\mu_1')_0$ und $\mu_2'-(\mu_2')_0$ näher präzisiert für den Fall, daß die gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten durch βx^2 und $\beta(1-x)^2$ ausgedrückt werden kann, und somit die Größen μ_1 und μ_2 durch die oben gegebenen Ausdrücke dargestellt werden können.

Schließlich sei noch bemerkt, daß nach dem Daltonschen Gesetze für die Zusammensetzung x' des Dampfes gilt:

$$x'=\frac{p_2}{p};\qquad 1-x'=\frac{p_1}{p},$$

so daß x' gegeben ist durch

$$\frac{1-x'}{x'}=\frac{(p_1)_0}{(p_2)_0}e^{-\beta(1-2x)}\frac{1-x}{x}\quad\ldots\ldots\quad(3a)$$

Hierdurch ist man auch imstande, p (sei es auch infolge des Gliedes mit β nicht explizite) in Funktion von x' auszudrücken.

Verteilungsgleichgewicht mit oder ohne Auftreten von Potentialdifferenzen.

25. Wir wollen jetzt zum Schluß unserer Betrachtungen noch etwas über elektromotorische Gleichgewichte mitteilen.

---

[1]) Kontinuität Bd. II, S. 147. Was bei uns μ_1' ist, heißt bei van der Waals $\mu_{x_1}-x_1\frac{\partial\mu_{x_1}}{\partial x_1}$; was bei uns $(\mu_1')_0$ ist, ist bei ihm μ_1. Nach unserer Schreibweise ist nämlich $\mu_1'=\frac{Z'-x\frac{\partial Z'}{\partial x}}{RT}$, während van der Waals statt $\frac{Z'}{RT}$ schreibt μ_{x_1}.

Als Brücke zwischen dem Vorhergehenden und dem Nachfolgenden wird die Betrachtung des Teilungssatzes dienen. Die genaue Behandlung dieses Satzes gibt nämlich von selbst Anlaß zu der Betrachtung der hierbei auftretenden elektromotorischen Kräfte (Potentialdifferenzen).

Wenn die nämliche gelöste Substanz (Alkohol z. B.) sich über zwei sich berührende Lösungsmittel verteilt (z. B. Wasser und Äther, Wasser und Phenol usw., wobei darauf zu achten ist, daß z. B. das Wasser ein wenig Äther, der Äther ein wenig Wasser enthalten wird), so kann man die Mengen der gelösten Substanz, welche bei Gleichgewicht in beiden Lösungsmitteln vorhanden sind, in folgender Weise berechnen.

Man hat nämlich:

$$\mu_a = \mu_b,$$

wenn μ_a das molekulare Potential der gelösten Substanz im Lösungsmittel A ist, und μ_b das Potential im Lösungsmittel B. Folglich ist:

$$C_a + \alpha_a (1 - x_a)^2 + RT \log x_a = C_b + \alpha_b (1 - x_b)^2 + RT \log x_b,$$

das heißt:

$$\log \frac{x_a}{x_b} = \frac{C_b - C_a + [\alpha_b (1 - x_b)^2 - \alpha_a (1 - x_a)^2]}{RT}.$$

Schreibt man nun für das zweite Glied dieser Gleichung $\log K$, schreibt man mit anderen Worten, wenn $\mu_a = \mu'_a + RT \log x_a$ und $\mu_b = \mu'_b + RT \log x_b$ gesetzt wird:

$$\frac{\mu'_b - \mu'_a}{RT} = \log K, \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

so wird

$$\frac{x_a}{x_b} = K, \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

wo K, außer von T, bei nicht sehr verdünnten Lösungen (durch die Glieder mit α_a und α_b) noch in geringem Maße von x_a und x_b abhängig sein wird. Bei äußerst verdünnten Lösungen kann man jedoch K als eine Konstante (reine Temperaturfunktion) betrachten.

Die Formel (5) drückt den sogenannten „Teilungssatz" von Nernst aus. K ist die Teilungs„konstante".

So einfach wie diese Lösung des Problems aussieht, so verwickelt wird die Sache, wenn die gelöste Substanz ein Elektrolyt ist. Für die neutralen Moleküle ist einfach x_a durch $(1 - \alpha'_a) x_a$ und x_b durch $(1 - \alpha'_b) x_b$ zu ersetzen, aber für die Ionen wird die Sache ganz anders infolge des Auftretens von elektromotorischen Kräften.

Das verhält sich folgendermaßen:

Gibt es nämlich (Verteilungs)gleichgewicht zwischen dem gelösten Elektrolyten, z. B. KCl, in den beiden Lösungsmitteln A und B, so gilt notwendig für die nichtdissoziierten Moleküle KCl:

$$(\mu_{\mathrm{KCl}})_a = (\mu_{\mathrm{KCl}})_b.$$

Aber infolge der beiden Dissoziationsgleichgewichte ist auch:

$$(\mu_{\mathrm{KCl}} = \mu_{\mathrm{K}} + \mu_{\mathrm{Cl}})_a; \quad (\mu_{\mathrm{KCl}} = \mu_{\mathrm{K}} + \mu_{\mathrm{Cl}})_b.$$

Und nun folgt aus diesen Beziehungen, kombiniert mit der vorhergehenden Gleichung:

$$(\mu_{\mathrm{K}} + \mu_{\mathrm{Cl}})_a = (\mu_{\mathrm{K}} + \mu_{\mathrm{Cl}})_b \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\mathrm{a})$$

Aber hieraus folgt nicht notwendig — dieses würde im Gegenteil der äußerste Zufall sein — daß

$$(\mu_{\mathrm{K}})_a = \mu_{\mathrm{K}})_b; \quad (\mu_{\mathrm{Cl}})_a = (\mu_{\mathrm{Cl}})_b$$

ist, daß mit anderen Worten nun ebenfalls Verteilungsgleichgewicht zwischen den K-Ionen und zwischen den Cl-Ionen in den beiden Lösungsmitteln existieren wird. Im Lösungsmittel B werden hingegen im allgemeinen, bei Gleichgewicht zwischen den neutralen Molekülen, z. B. relativ zu wenig freie K-Ionen, zuviel Cl-Ionen vorhanden sein, als daß auch zwischen diesen Ionen Verteilungsgleichgewicht möglich sei. Es werden somit K-Ionen von A nach B durch die Grenzebene gehen, und umgekehrt Cl-Ionen von B und A. Die nach dem Fortziehen der K-Ionen in A freiwerdenden Cl-Ionen werden sich in der Grenzschicht zu den obengenannten Cl-Ionen fügen; die in B freiwerdenden K-Ionen ebenso zu den dort von A kommenden K-Ionen. Dadurch entsteht eine elektrische Doppelschicht, und folglich eine Potentialdifferenz. Diese Potentialdifferenz wird mitwirken, um das noch nicht vorhandene Verteilungsgleichgewicht zwischen den Ionen zustande zu bringen.

Ebenso wird beim Verteilungsgleichgewicht der Cl-Ionen, wenn wir setzen:

$$\frac{(\mu'_{Cl})_b - (\mu'_{Cl})_a}{RT} = log\, K_{Cl}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

K_{Cl} die Teilungskonstante der Cl-Ionen bezeichnen, falls es nämlich keine elektrische Doppelschicht gibt.

Führen wir nun (a) und (b) in die Gleichungen (7) ein, so wird:

$$\left.\begin{aligned} \varDelta &= -\frac{RT}{\varepsilon}\left[log\, K_K + log\,\frac{(c_K)_b}{(c_K)_a}\right] \\ \varDelta &= \frac{RT}{\varepsilon}\left[log\, K_{Cl} + log\,\frac{(c_{Cl})_b}{(c_{Cl})_a}\right] \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7a)$$

Hierin ist nun:

$$\frac{(c_K)_b}{(c_K)_a} = \frac{(c_{Cl})_b}{(c_{Cl})_a}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (c)$$

da überall in den beiden Lösungsmitteln (ausgenommen in der Grenzschicht, wo die elektrische Doppelschicht vorhanden ist) Elektroneutralität bestehen muß, so daß in A oder B immer gleichviel Cl-Ionen wie K-Ionen vorhanden sein müssen.

Addiert man also die beiden Gleichungen (7a), so erhält man die Beziehung:

$$\underline{\varDelta = \frac{RT}{2\,\varepsilon}\, log\,\frac{K_{Cl}}{K_K}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Subtrahiert man die beiden Gleichungen (7a), so entsteht:

$$0 = log\,(K_{Cl} \times K_K) + 2\, log\,\frac{(c_K)_b}{(c_K)_a},$$

folglich ist

$$\underline{\frac{(c_K)_a}{(c_K)_b} = \sqrt{K_K \times K_{Cl}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Die beiden Formeln (8) und (9) wurden zum ersten Male von mir abgeleitet[1]), und verschiedene Betrachtungen und Folgerungen damit verbunden.

Gleichung (8) gibt die Größe der gesuchten Potentialdifferenz an. Dieselbe wird positiv sein, wenn $K_{Cl} > K_K$ ist (was freilich auch leicht ohne irgendwelche Berechnung einzusehen ist). Weiter

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 8. Jan. 1903. Siehe auch Arch. Néerl. (2) 8, 226.

wird bei verdünnten Lösungen Δ nahezu unabhängig sein von der Konzentration des gelösten Elektrolyten.

Die Formel (9) gibt das wahre Verteilungsgleichgewicht der K-Ionen und der Cl-Ionen an. Infolge der aufgetretenen Potentialdifferenz Δ bei der Bildung der elektrischen Doppelschicht ist jetzt die Verteilung der K-Ionen und der Cl-Ionen über die beiden Lösungsmittel A und B derart, daß die Elektroneutralität, durch (c) ausgedrückt, ungestört geblieben ist. Dieses würde bei freier Verteilung der genannten Ionen nicht der Fall gewesen sein. Denn alsdann würden in den Gleichungen $\frac{(c_K)_a}{(c_K)_b} = K_K$ und $\frac{(c_{Cl})_a}{(c_{Cl})_b} = K_{Cl}$ die beiden ersten Glieder ungleich gewesen sein, weil die zweiten Glieder im allgemeinen ungleich sind.

Die wahre Teilungskonstante der Ionen ergibt sich als das geometrische Mittel der genannten fiktiven Teilungskonstanten K_K und K_{Cl}.

Galvanische Ketten.

27. Wir übergehen jetzt die sogenannten Flüssigkeitsketten und Konzentrationsketten, um noch einen Augenblick bei der Theorie der galvanischen Ketten zu verweilen.

Berechnen wir zu diesem Zwecke die Potentialdifferenz, welche entsteht, wenn man ein beliebiges Metall in die Lösung eines Salzes von diesem Metall, z. B. Zink in eine $ZnSO_4$-Lösung, teilweise untertaucht.

Das Zink wird alsdann Zn-Ionen in die umgebende Lösung aussenden, so daß das Zink durch Verlust von positiven Ionen elektronegativ wird, das $ZnSO_4$ hingegen elektropositiv. Es werden so lange Zn-Ionen abgegeben werden, bis die Potentialdifferenz gerade hinreicht, um weitere Zufuhr von Zn-Ionen zurückzuhalten. In der Grenzschicht zwischen Metall und Lösung hat sich dann eine Doppelschicht gebildet, bestehend aus Zn-Ionen an der Seite der Lösung, und einer äquivalenten Menge negativer Elektrizität (Elektronen) an der Seite des Metalls.

Bei Gleichgewicht hat man nun, ganz analog dem im Anfang des § 26 behandelten:

$$\frac{\overset{+}{\mu}_{Zn} - \mu_{Zn}}{\nu \varepsilon} de + \varDelta de = 0,$$

wenn $\varDelta$ die entstandene Potentialdifferenz ist. Wir haben dafür nur mit einem von dem Zink ausgetriebenen Zn-Ion eine Elektrizitätsmenge de virtuell von dem Metall nach der Lösung wandern zu lassen. $\overset{+}{\mu}_{Zn} - \mu_{Zn}$ bezeichnet alsdann die Differenz der thermodynamischen Potentiale des Ions innerhalb der Lösung und des neutralen (ungeladenen) Moleküls innerhalb des Metalls. Auf 1 g-Ion sind jetzt nicht ε Coulomb, sondern $2\,\varepsilon$, allgemein $\nu\varepsilon$, vorhanden, wenn ν die Wertigkeit des Metalls ist. Schreibt man wiederum (c ist die Konzentration der Zn-Ionen in der Lösung):

$$\overset{+}{\mu}_{Zn} = \overset{+}{\mu'}_{Zn} + R\,T \log c,$$

so wird, nach Dividierung durch de:

$$\varDelta = -\frac{(\overset{+}{\mu'}_{Zn} - \mu_{Zn}) + R\,T \log c}{\nu \varepsilon}.$$

Setzt man alsdann: $$\frac{\mu_{Zn} - \overset{+}{\mu'}_{Zn}}{R\,T} = \log K, \quad \ldots \ldots \quad (10)$$

so wird $$\varDelta = \frac{R\,T}{\nu \varepsilon} \log \frac{K}{c}, \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

identisch mit der bekannten Nernstschen Formel, wo an der Stelle von $\frac{K}{c}$ auftrittt $\frac{P}{p}$, wenn P der sogenannte „Lösungsdruck“ des Metalls und p der sogenannte „osmotische Druck“ der Ionen in der Lösung ist. Zwischen K und P besteht demnach die Beziehung:

$$P = K \times \frac{p}{c}.$$

Aber wir ziehen unsere Schreibweise und Ableitung vor, weil daraus die Bedeutung der Größe K nach (10) sofort hervorgeht[1]).

[1]) Siehe über die physikalische Bedeutung der Größe K als „Metall-Ionen-Löslichkeit“ einen Aufsatz von Dr. A. Smits in den V. K. A. v. W. Amsterdam, 9. Mai 1906, S. 859.

Ist die Lösung verdünnt, so ist K nur eine Temperaturfunktion, anderenfalls wird K auch noch in geringem Grade von der Konzentration c der Zn-Ionen in der Lösung abhängig sein.

Aus (11) geht hervor, daß, wenn $c < K$ ist, Δ positiv gefunden wird; negativ, wenn $c > K$ ist. Daraus ergibt sich also, daß bei Metallen wie z. B. Quecksilber, wo bei den gewöhnlichen Konzentrationen Δ negativ ist, keine Ionen ausgesandt werden von dem Quecksilber nach der Lösung, sondern gerade umgekehrt Ionen Hg_2 aus der Lösung (z. B. von Hg_2Cl_2 oder Hg_2SO_4) auf dem Hg sich niederschlagen werden. Dieses Quecksilber ladet sich demnach positiv (durch positive Elektronen), während die Lösung durch die zurückbleibenden Cl-Ionen negativ wird. (Diese Elektronen und Ionen gehen wiederum nach der Grenzschicht, wo dieselben eine elektrische Doppelschicht bilden.)

Bei Metallen wie Zink ist somit bei den gewöhnlichen Konzentrationen die Lösung relativ zu arm an Metallionen; bei Metallen wie Quecksilber dagegen zu reich. Man sieht jedoch leicht ein, daß bei solchen Metallen wie Quecksilber durch Verminderung von c $c < K$ gemacht werden kann; der elektrische Charakter des Metalls wird dann umgekehrt, und wird mit dem eines Metalls wie Zink vergleichbar.

Bekanntlich kann man diese Verminderung der Konzentration der Hg-Ionen unterhalb der dafür erforderlichen Grenze leicht im sogenannten Kapillarelektrometer an der kleinen Elektrode erzielen, wenn man nämlich einen Strom in der Richtung von der großen nach der kleinen Elektrode durch das Elektrometer sendet [1]).

Um sich eine Idee von der Größe der verschiedenen K-Werte zu bilden, folge hier unten eine Übersicht dieser Werte (bei 18° C), oder besser von $log^{10} K$. Daneben sind die Werte von Δ_0 bei normaler Konzentration der Ionen angegeben, d. h. wenn 1 g-Ion

[1]) Siehe über diesen Gegenstand Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 11. April 1902. Auch Arch. Néerl., Okt. 1902, und Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 385.

in 1 Liter vorhanden ist[1]). (Bei mehrwertigen Ionen 1 g-Äquivalent, z. B. $^1/_2$ g-Mol. Zn, $^1/_3$ g-Mol. Al usw.). Diese Werte von Δ_0 werden Elektrodenpotentiale genannt.

Setzt man nun in der Formel

$$\Delta = \frac{RT}{\nu\varepsilon} \log \frac{K}{c},$$

oder wenn c in der angegebenen Weise gemessen wird:

$$\Delta = \frac{RT}{\nu\varepsilon} \log \frac{K'}{c'},$$

$c' = 1$, so ist der Wert von Δ bei $c' = 1$, d. h. Δ_0, gegeben durch

$$\Delta_0 = \frac{RT}{\nu\varepsilon} \log K' \quad \ldots \ldots \ldots \quad (12)$$

Für andere Werte von c' ist dann einfach:

$$\Delta = \Delta_0 - \frac{RT}{\nu\varepsilon} \log c' \quad \ldots \ldots \quad (13)$$

Den Vorfaktor $\frac{RT}{\varepsilon}$ nennt man wohl die „elektrolytische Gaskonstante“, und ist bei 18° C ($T = 291°$) $= 0{,}0578$, wenn Δ in Volt ausgedrückt wird, und Briggssche *log* benutzt werden. Für $\frac{R}{\varepsilon}$ wird gefunden 0,000198. Wir haben demnach:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_0 &= \frac{0{,}0578}{\nu}\left(1 + \frac{t - 18}{291}\right) \log^{10} K' \\ \Delta &= \Delta_0 - \gamma \log^{10} c \end{aligned}\right\}, \quad \ldots \quad (14)$$

wenn γ den Vorfaktor von $\log^{10} K'$ bezeichnet.

Es soll noch ausdrücklich bemerkt werden, daß Δ_0 und folglich auch Δ nicht nur eine Temperaturfunktion ist durch den Faktor T, sondern auch durch K (oder K'), welcher bekanntlich in hohem Grade von der Temperatur abhängig sein kann. Im allgemeinen ist

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{Q}{RT^2}, \quad \ldots \ldots \quad (15)$$

[1]) Es versteht sich, daß, wenn durch irgend welche Art von Konzentrationsmessung der Zahlenwert von c durch einen n-mal größeren oder kleineren Zahlenwert ersetzt wird, auch der Wert von K proportional modifiziert wird, d. h. $\log K$ um einem gewissen Zahlenwert vermehrt oder vermindert werden soll.

wo Q die absorbierte Wärme ist, wenn z. B. 1 g-Mol. Zn aus dem Metall als Ion in die Lösung übergeht: die sogenannte chemische Wärme, welche auch in der hiermit in enger Beziehung stehenden Helmholtzschen Formel eine Rolle spielt. Nach Formel (7) und (5c) vom IV. Vortrag (S. 78) ist nämlich $\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{Q}{RT^2}$, wenn $\log K = -\frac{1}{RT} \Sigma (\nu_1 \mu_1')$ ist, so daß nach (10) Q die soeben genannte Bedeutung hat[1]).

Tabelle der Werte von $\varDelta_0$ und $\log^{10} K'$[2]).

Metall-Ionen	$\varDelta_0$	$\log^{10} K'$	Metall-Ionen	$\varDelta_0$	$\log^{10} K'$
$K^{\cdot}$	+(2,92)	+(50,5) × 1	$Co^{\cdot\cdot}$	— 0,045	— 0,78 × 2
$Na^{\cdot}$	(2,54)	(44,0) × 1	$Ni^{\cdot\cdot}$	0,049	0,85 × 2
$Ba^{\cdot\cdot}$	(2,54)	(41,0) × 2	$Sn^{\cdot\cdot}$	< 0,085	< 1,47 × 2
$Sr^{\cdot\cdot}$	(2.49)	(43,1) × 2	$Pb^{\cdot\cdot}$	0,13	2,23 × 2
$Ca^{\cdot\cdot}$	(2.28)	(39,5) × 2	$H^{\cdot}$	0,28	4,80 × 1
$Mg^{\cdot\cdot}$	(2,26)	(39,1) × 2	$Cu^{\cdot\cdot}$	0,61	10,5 × 2
„	1,21 ?	21,0 ? × 2	$As^{\cdot\cdot\cdot}$	< 0,57	< 9,8 × 3
$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	1,00 ?	17,3 × 3	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	< 0,67	< 11,6 × 3
$Mn^{\cdot\cdot}$	0,80	13,8 × 2	$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$	< 0,74	< 12,8 × 3
$Zn^{\cdot\cdot}$	0,49	8.53 × 2	$Hg_2^{\cdot\cdot}$	1,03	17,8 × 2
$Cd^{\cdot\cdot}$	0,14	2,48 × 2	$Ag^{\cdot}$	1,05	18,1 × 1
$Fe^{\cdot\cdot}$	0,063	1,09 × 2	$Pd^{\cdot\cdot}$	< 1,07	< 18,5 × 2
$Tl^{\cdot\cdot}$	0,015	0,78 × 2	$Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	< 1,14	< 19,7 × 4
			$Au^{\cdot\cdot\cdot}$	< 1,36	< 23,5 × 3

Die am meisten positiven Metalle sind folglich K und Na, die am wenigsten positiven Cd, Fe und Tl. Diese letzteren gehen

[1]) Hierbei ist zu bemerken, daß zwar RT und K sehr veränderlich sind mit T, aber dennoch $\varDelta_0$, welches durch den Wert von $RT \log K = = \mu - \overset{+}{\mu}'$ bestimmt ist, nur sehr wenig von der Temperatur abhängig ist. (Siehe auch S. 118.)

[2]) Die nachfolgenden Werte von $\varDelta_0$ für normale Ionenkonzentrationen sind der Tabelle von Wilsmore [Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 318 (1900)] entnommen. Dieselben sind jedoch alle um 0,277 vermindert, weil die von Wilsmore gegebenen Werte alle auf $H^{\cdot}$ als Einheit bezogen sind. Das absolute Elektrodenpotential von $H^{\cdot}$ ist nämlich = 0,56 — 0,283 = 0,277. Siehe auch Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 337.

unmerklich in die schwach negativen Metalle Co, Ni, Sn und Pb über, um mit den stärker negativen Hg bis Au zu endigen.

Die obenstehende Tabelle stellt somit die wahre Spannungsreihe dar.

Nehmen wir als Beispiel Zn, so ist $K' = 10^{17}$, also ein sehr respektabeler Wert. Würde man die Konzentration der Zn-Ionen zu diesem Betrage hinaufführen können — was natürlich unmöglich ist — erst dann würde die Zn-Elektrode „umschlagen" und elektronegativ werden. (Die Elektrode selber ladet sich dann positiv).

Bei Cu ist $K' = 10^{-21}$. Sobald also c' unterhalb 10^{-21} kommt, schlägt die Cu-Elektrode um und wird elektropositiv: d. h. dieselbe fängt an Ionen auszusenden in die umgebende Lösung; sie wird also aktiv, statt des früheren passiven Charakters, wobei die Cu-Elektrode gerade umgekehrt Ionen aus der Lösung empfing, welche darauf sich niederschlugen. Praktisch ist dieser Umschlag zu realisieren durch Hinzufügung von etwas Cyankalium zu der Lösung, wodurch das komplexe Salz $K_2^{\cdot\cdot}(Cu_2Cy_4)''$ gebildet wird, und wodurch die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen praktisch nahezu völlig verschwinden.

Die nämliche Erschöpfung der Lösung kann man in der Nähe einer Hg-Elektrode im Kapillarelektrometer (siehe oben) erzielen. Die Konzentration der Hg-Ionen muß alsdann unter 10^{-36} hinabsinken!

Die Formel (13) gibt die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Konzentration der Lösung an. In hohem Grade veränderlich mit c' wird $\varDelta$ wohl nicht sein. Eine Herabsetzung von c' bis auf 0,01 des ursprünglichen Wertes gibt bei einem zweiwertigen Metall bei 18° C (da $-\log^{10} 0{,}01 = 2$) nur eine Vermehrung um $0{,}0578:2 \times 2 = 0{,}058$ Volt. Bei Zn wird $\varDelta_0 = 0{,}49$ alsdann auf 0,55 erhöht werden.

Die Helmholtzsche Formel.

28. Wir haben oben (siehe S. 110) die Formel abgeleitet:

$$\varDelta = -\frac{\mu_2 - \mu_1}{\nu\varepsilon},$$

wenn μ_2 das molekulare thermodynamische Potential der Metallionen in der Lösung, und μ_1 das des Metalls selbst ist. In unserem IV. Vortrage (S. 75) sahen wir jedoch, daß die absorbierte Wärme bei einem chemischen oder physikalischen Prozeß dargestellt wird durch

$$Q = \Sigma(\nu_1 \mu_1) - T \frac{\partial}{\partial T} \Sigma(\nu_1 \mu_1).$$

Aber dort war $\Sigma(\nu_1 \mu_1) = 0$, und es ging diese Formel in $Q = - T \frac{\partial}{\partial T} \Sigma(\nu_1 \mu_1)$ über [Formel (5a)]; hier ist jedoch $\Sigma(\nu_1 \mu_1)$, oder $\mu_2 - \mu_1$ nicht $= 0$, sondern $= - \nu \varepsilon \varDelta$, so daß wir für Q aus

$$Q = (\mu_2 - \mu_1) - T \frac{\partial}{\partial T} (\mu_2 - \mu_1) \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

finden werden:

$$Q = - \nu \varepsilon \left(\varDelta - T \frac{\partial \varDelta}{\partial T} \right),$$

oder

$$\underline{\frac{Q}{\nu \varepsilon} = - \varDelta + T \frac{\partial \varDelta}{\partial T}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

was die bekannte Helmholtzsche Formel ist.

Substituieren wir hierin für $\varDelta$ seinen Wert aus (11), so ergibt sich sofort:

$$Q = R T^2 \frac{\partial \log K}{\partial T},$$

d. h. unsere obige Formel (15).

Früher meinte man, daß die Wärme, welche frei wird, wenn 1 g-Mol. des Metalls im Ionenzustand in die Lösung gebracht wurde, mit der Energie äquivalent sei, welche erforderlich sei, um die Potentialdifferenz $\varDelta$ an der Grenzschicht zu überwinden: man meinte also, daß $Q = - \nu \varepsilon \varDelta$ wäre; Energie wurde mit „freier“ Energie identifiziert. Das Gleichgewicht wird jedoch, wie wir jetzt wissen, durch die Änderung der Größe $\mu = e - Ts + pv$ beherrscht, und nicht durch die Größe $e + pv$, welche die Wärme liefert.

Noch in anderer Weise kann man die Helmholtzsche Beziehung beleuchten.

Ebenso wie in der bekannten thermodynamischen Formel $dQ = c_v dT + l_v dv$ die „latente“ Wärme l_v, absorbiert bei Volumvermehrung unter konstanter Temperatur $= T\frac{dp}{dT}$ gefunden wird, wird in der ganz analogen Formel

$$dQ = c_v dT + l_e de$$

die „latente elektrische“ Wärme l_e, welche absorbiert wird, wenn Elektrizität von niedrigerem auf höheres Potential gebracht wird, gleich $T\frac{d\varDelta}{dT}$ sein, weil an der Stelle der früheren äußeren Arbeit $p\,dv$ jetzt die elektrische Arbeit $\varDelta\,de$ kommt.

Und ebenso wie früher $l_v = l'_v + p$ war, wo l'_v die innere latente Wärme bezeichnet, werden wir jetzt haben:

$$l_e = l'_e + \varDelta,$$

wo l'_e die innere latente elektrische Wärme ist, d. h. die totale elektrische Wärme l_e, vermindert um die „äußere“ elektrische Arbeit $\varDelta$ pro Einheit der Elektrizitätsmenge. l'_e ist folglich identisch mit der Wärme $\frac{Q}{\nu\varepsilon}$, d. h. mit der chemischen Wärme, und wir können schreiben, wenn in obenstehendem Ausdruck für l_e und l'_e ihre Werte eingesetzt werden:

$$T\frac{d\varDelta}{dT} = \frac{Q}{\nu\varepsilon} + \varDelta \quad \cdots\cdots \quad (17a)$$

totale Wärme (Peltier-Effekt) = chemische Wärme + elektrische Arbeit für den Potentialsprung (später Joule-Wärme)

In dieser Weise ist die Bedeutung des „supplementaren“ Gliedes $T\frac{d\varDelta}{dT}$ noch schärfer beleuchtet. Jenes supplementare Glied, welches man früher vernachlässigte, ist nichts anderes als die totale Wärme beim Übergang einer elektrischen Einheit durch die Grenzschicht: die nämliche Wärme, welche man an der Berührungsstelle von zwei verschiedenen Metallen „Peltier-Effekt“ nennt. Es würde ein großer Zufall sein, wenn die freiwerdende chemische Wärme $-\frac{Q}{\nu\varepsilon}$ sich gerade mit der erforder-

lichen elektrischen Energie $\varDelta$ deckte, um den Potentialsprung in der Grenzschicht zu überwinden.

Wenn Q in Grammkalorien ausgedrückt wird, $\varDelta$ in Volt, so muß für ε eingesetzt, werden $23{,}13 \times 10^3$. Mit diesem Zahlenwert werden wir die Formel (17a) an einigen bekannten galvanischen Ketten verifizieren.

Eine galvanische Kette (oder galvanisches Element) besteht nämlich immer aus der Kombination von zwei verschiedenen Metallelektroden, jede von einer Lösung irgend eines Salzes des betreffenden Metalls umgeben. So ist z. B. eine (geöffnete) Daniellsche Kette schematisch:

$ZnSO_4$ | $CuSO_4$ | $-\varDelta_2$ Cu

$\varDelta_1$ |

Zn

Die Potentialdifferenz $ZnSO_4$ — Zn ist $\varDelta_1$ und $= + 0{,}49$ Volt; die Potentialdifferenz $CuSO_4$ — Cu ist $\varDelta_2$ und $= - 0{,}61$ Volt.

Die totale Potentialdifferenz (die elektromotorische Kraft der Kette) zwischen Cu und Zn wird demnach (bei normaler Konzentration der Lösungen) dargestellt durch

$$\varDelta = \varDelta_1 - \varDelta_2 = 0{,}49 + 0{,}61 = 1{,}10 \text{ Volt.}$$

Die Helmholtzsche Formel gilt für beide Elektroden, folglich geht (17a) durch Addierung über in:

$$T\frac{d\varDelta}{dT} = \frac{Q_1 - Q_2}{\nu\varepsilon} + \varDelta = \frac{Q}{\nu \times 23{,}13 \times 10^3} + \varDelta, \quad (18)$$

wo Q_1 die chemische Wärme ist, erforderlich um die Zn-Ionen, und Q_2 diejenige, erforderlich um die Cu-Ionen in die Lösung zu bringen. $Q_1 - Q_2$ ist folglich die absorbierte Wärme, wenn z. B. in $CuSO_4$ 1 g-Mol. Zn (welches von der Zn-Elektrode in Lösung geht) an die Stelle kommt von 1 g-Mol. Cu (welches auf der Kupferelektrode präzipitiert wird).

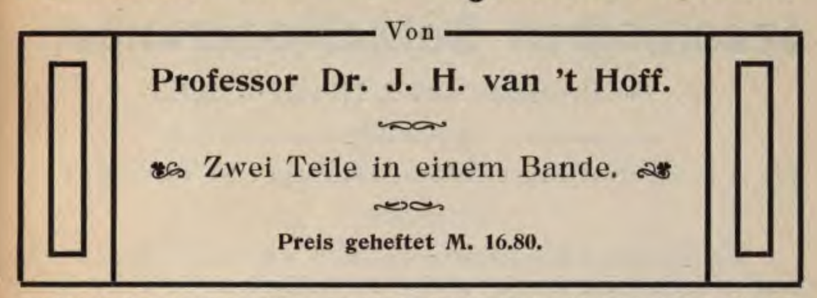
Einige Beispiele werden jetzt die Richtigkeit der Formel (18) beweisen.

Bei einer Daniellschen Kette ist $Q_1 - Q_2$ leicht aus der Differenz der Bildungswärmen von $ZnSO_4$ und $CuSO_4$ zu berechnen:

$$Q = (Zn + O + H_2SO_4 \text{ aq.}) - (Cu + O + H_2SO_4 \text{ aq.}).$$

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Ansichten über die organische Chemie.



Von

Professor Dr. J. H. van 't Hoff.

Zwei Teile in einem Bande.

Preis geheftet M. 16.80.

Die Lagerung der Atome im Raume.

Von **Professor Dr. J. H. van 't Hoff.**

Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit einem Vorwort von Prof. Dr. **Johannes Wislicenus.**

Mit 19 eingedruckten Holzstichen. — **M. 4.—, gebunden in Lnwd. M. 4.60.**

Prometheus: van 't Hoffs Abhandlung über die Lagerung der Atome im Raume ist die Darstellung jener glänzenden Hypothese über die tetraedrische Form des Kohlenstoffatoms, welche ihren Urheber mit einem Schlage zu einem sehr berühmten Manne gemacht hat. Sie gehört unzweifelhaft zu den geistreichsten und originellsten Leistungen der modernen Chemie, und war um so eher geeignet, die chemische Welt im Sturme zu erobern, weil sie eine plausible Erklärung brachte für eine bis dahin rätselhafte physikalische Eigenschaft vieler organischer Verbindungen, die Fähigkeit, das polarisierte Licht zu beeinflussen. Heute blickt diese Hypothese auf ein mehr als 20 jähriges Bestehen zurück; weit davon entfernt, durch die Forschungen der Neuzeit erschüttert zu sein, ist sie im Gegenteil zu einem Umfang ausgebaut worden, welchen ihr Urheber gewiß nicht hat ahnen können und den er vielleicht sogar nicht in allen Stücken billigen wird. In der Tat hat die Stereochemie, welche aus dieser Hypothese hervorgegangen ist, einzelne recht wunderliche Blüten getrieben, aber das, was eine Hypothese soll, die Forschung anregen und in neue Bahnen lenken, das hat das van 't Hoffsche Theorem in höherem Maße erfüllt, als vielleicht irgend eine andere ähnliche Schöpfung eines originellen Geistes. In welcher Form schließlich die Errungenschaften der Stereochemie dem definitiven Bau des chemischen Lehrgebäudes werden eingefügt werden, steht unseres Erachtens heute noch nicht fest. Mit Sicherheit aber kann man sagen, daß auch die kommenden Geschlechter die Geschichte der Chemie nicht werden studieren können, ohne die von van 't Hoff hervorgerufene Bewegung in ihrer Bedeutung würdigen zu müssen.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.